



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA**  
**CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

---

**ESTUDO DA VIABILIDADE DO USO DE FLUXO  
E PLASMA DE N<sub>2</sub> NA NITRETAÇÃO  
DA LIGA Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>**

**JOSINALDO PEREIRA LEITE**

Florianópolis, 19 de Fevereiro de 1999.

**ESTUDO DA VIABILIDADE DO USO DE FLUXO  
E PLASMA DE N<sub>2</sub> NA NITRETAÇÃO  
DA LIGA Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>**

**ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO  
TÍTULO DE**

**DOUTOR EM ENGENHARIA**

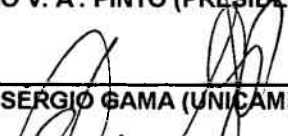
**ESPECIALIDADE ENGENHARIA MECÂNICA, ÁREA DE  
CONCENTRAÇÃO FABRICAÇÃO MECÂNICA, APROVADA EM SUA  
FORMA FINAL PELO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
ENGENHARIA MECÂNICA.**


  
\_\_\_\_\_  
PROF. DR. ABIO V. A. PINTO – ORIENTADOR

  
\_\_\_\_\_  
PROF. DR. JULIO CESAR PASSOS – COORDENADOR

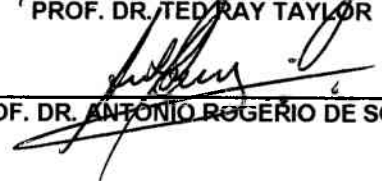
**BANCA EXAMINADORA:**

  
\_\_\_\_\_  
PROF. DR. ABIO V. A. PINTO (PRESIDENTE)

  
\_\_\_\_\_  
PROF. DR. SÉRGIO GAMA (UNICAMP)

  
\_\_\_\_\_  
PROF. DR. SEVERINO JACKSON GUEDES DE LIMA (UFPB)

  
\_\_\_\_\_  
PROF. DR. TED RAY TAYLOR

  
\_\_\_\_\_  
PROF. DR. ANTONIO ROGÉRIO DE SOUZA

À minha esposa  
Simone e  
aos meus filhos  
Josinaldo e Igor.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, presente em todos os momentos de minha vida.

Ao Prof. Ábio V. A . Pinto, pelo apoio e orientação deste trabalho.

Aos professores do LABMAT, Ted Ray Taylor, Antônio Rogério de Souza, Joel Louiz René Muzard e Paulo A . P. Wendhausen, pelas valiosas contribuições dadas a este trabalho.

Aos professores Sérgio Gama (UNICAMP) e Severino Jackson Guedes de Lima (UFPB), pelas sugestões para engrandecimento do presente trabalho.

Aos amigos dos cursos de pós-graduação em Engenharia Mecânica e Ciências e Engenharia dos Materiais, Carlos Colares, Queiroz, Juscelino, Cesarino, Herman, Luciano, Mafra, Ivani, Ieda, Raquel e Cristina, pelo companheirismo.

Ao Departamento de Engenharia Mecânica – UFPB – Campus II, pela minha liberação das atividades acadêmicas para realização deste trabalho.

À CAPES e ao CNPQ, pelo suporte financeiro.

Agradeço, enfim, a todos que direta ou indiretamente colaboraram para a realização deste trabalho.



# SUMÁRIO

<b>ÍNDICE DE FIGURAS .....</b>	<b>viii</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS .....</b>	<b>xv</b>
<b>RESUMO .....</b>	<b>xvi</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>xvii</b>
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>01</b>
<b>2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>03</b>
<b>2.1 Magnetismo e Propriedades Magnéticas.....</b>	<b>03</b>
2.1.1 Unidades Magnéticas.....	03
2.1.2 Origem do Magnetismo.....	05
2.1.3 Comportamento Magnético dos Materiais.....	06
2.1.4 Propriedades dos Materiais Ferromagnéticos .....	09
<b>2.2 Materiais Magnéticos Duros.....</b>	<b>18</b>
2.2.1 Histórico.....	18
2.2.2 Ímãs $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ .....	22
<b>2.3 Nitretação por Plasma em Pós - descarga .....</b>	<b>47</b>
2.3.1 O Plasma.....	47
2.3.2 Descargas Elétricas de Corrente Contínua.....	48
2.3.3 Descarga Gerada por Microondas.....	49
2.3.4 Espécies Ativas em uma Pós- Descarga de $\text{N}_2$ .....	52
<b>3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>55</b>
<b>3.1 Preparação do Pó da Liga <math>\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}</math>.....</b>	<b>55</b>
<b>3.2 Montagem Experimental.....</b>	<b>59</b>

<b>3.3</b>	<b>Técnicas de Caracterização e Análise.....</b>	<b>66</b>
3.3.1	Difração de Raios –X .....	66
3.3.2	Medidas Magnéticas.....	67
3.3.3	Medidas de Absorção de Nitrogênio .....	72
3.3.4	Microscopia Ótica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	73
3.3.5	Calorimetria.....	75
<b>3.4</b>	<b>Erros Experimentais.....</b>	<b>75</b>
<b>4.</b>	<b>RESULTADO E DISCUSSÕES.....</b>	<b>76</b>
4.1	Nitretação Convencional .....	76
4.1.1	Procedimentos e Condições de Processamento.....	76
4.1.2	Agregação de Nitrogênio em Função do Tempo e Temperatura de Nitretação .....	79
4.1.3	Propriedades Magnéticas em Função do Tempo e Temperatura de Nitretação.....	86
4.1.4	Observação de Domínios Magnéticos.....	89
4.1.5	Propriedades Magnéticas em Função do Tempo de Moagem.....	92
4.2	Nitretação por Fluxo .....	101
4.2.1	Influência do Fluxo na Temperatura de Nitretação .....	104
4.2.2	Influência do Aumento do Fluxo nas Propriedades Magnéticas..	107
4.2.3	Influência da Temperatura de Nitretação nas Propriedades Magnéticas .....	109
4.2.4	Influência do Tempo de Nitretação nas Propriedades Magnéticas.....	111

4.2.5	Influência da Massa da Amostra nos Parâmetros Magnéticos.....	113
4.2.6	Propriedades Magnéticas em Função do Tempo de Moagem.....	114
4.3	Nitretação por Plasma na Pós-Descarga.....	116
4.3.1	Espectroscopia Ótica de Emissão do Plasma.....	118
4.3.2	Nitretação na Pós- Descarga Afastada da Região Luminescente.	121
4.3.3	Nitretação na Pós-Descarga Próxima à Região Luminescente.....	126
5.	CONCLUSÕES .....	130
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	137

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 2.1:</b> Esquema de um átomo do tipo “modelo de Bohr” .....	06
<b>Figura 2.2:</b> Curva de magnetização típicas de: (a) um material diamagnético, (b) um material paramagnético (c) um material ferromagnético.....	08
<b>Figura 2.3:</b> Curva de magnetização para um monocristal de cobalto.....	11
<b>Figura 2.4:</b> Comparação entre os ciclos de histerese de materiais magnéticos moles e duros.....	12
<b>Figura 2.5:</b> Ciclo de Histerese (dados experimentais de ferrita de Bário, amostra anisotrópica ) .....	13
<b>Figura 2.6:</b> Densidade de energia máxima $(BH)_{\text{máx}}$ .....	15
<b>Figura 2.7:</b> Formação de domínios em um monocristal de ferro.....	16
<b>Figura 2.8:</b> Desenho esquemático da estrutura da parede de domínio .....	17
<b>Figura 2.9:</b> Desenvolvimento dos materiais magnéticos duros em função do produto de energia.....	19
<b>Figura 2.10:</b> Célula unitária $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ .....	24
<b>Figura 2.11:</b> Ilustração propondo o processo de modificação intersticial por reação gás-sólido para o $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ .....	26
<b>Figura 2.12:</b> Diagrama esquemático de energia potencial de adsorção de uma molécula em função de sua aproximação de uma superfície metálica (a) adsorção física (b) adsorção química, (c) adsorção química molecular.....	29

<b>Figura 2.13:</b> Os vários estágios do processo idealizado de nitretação, assumindo-se um grão de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ livre de defeitos e com geometria esférica.....	33
<b>Figura 2.14:</b> Coercividade e quantidade de oxigênio absorvida x tempo de moagem para a liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ .....	37
<b>Figura 2.15:</b> Difratograma de raios-x da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ em função do tempo de Moagem .....	38
<b>Figura 2.16:</b> Gráfico TPA para o $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ aquecido em atmosfera de $\text{H}_2$ , na taxa de 10 C/min ( $\rightarrow$ ) e subsequente resfriado ( $\leftarrow$ ) mostrando a dependência da temperatura com a pressão de hidrogênio e a derivada $dp/dt$ .....	40
<b>Figura 2.17:</b> Diagrama de Fases binário Fe-Sm.....	41
<b>Figura 2.18:</b> DSC da fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ .....	43
<b>Figura 2.19:</b> Difratogramas de raios-x ( radiação de cobalto )de amostras de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ expostas a temperatura máxima de 720, 750, 780 e 1000 C .....	44
<b>Figura 2.20:</b> Desenho esquemático da cavidade ressonante utilizada para geração do plasma .....	50
<b>Figura 2.21:</b> Ilustração esquemática do mecanismo de ganho de energia por um elétron em um campo eletromagnético de uma descarga de microondas devido à colisões elásticas com partículas pesadas .....	52
<b>Figura 3.1:</b> Tubo de quartzo e acessórios utilizado em ensaios de nitretação convencional.....	60
<b>Figura 3.2:</b> Desenho esquemático do sistema de nitretação utilizado.....	61
<b>Figura 3.3:</b> Fotos da montagem do sistema de nitretação e de detalhes do reator propriamente dito.....	62

**Figura 3.4:**Desenho esquemático de um magnetômetro de amostra vibrante. A – motor linear, B – Bobinas sensoras, C – Sinal de referência, D – Sistema computacional de gerenciamento aquisição e tratamento de dados, E – Fonte ou gerador de sinal, F – Cabeça do magnetômetro .....69

**Figura 3.5:**Foto VSM LDJ modelo 9600. A) Cabeça do magnetômetro e eletroímã  
B) Sistema computacional de gerenciamento, aquisição e tratamento de dados.....71

**Figura 3.6:**Matrizes de latão utilizadas na preparação das amostras do VSM.  
Circular – para amostras isotrópicas. Retangular – para amostras anisotrópicas.....72

**Figura 4.1:**Microfotografia obtida em microscópio eletrônico de varredura (MEV) de partículas do pó de  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  < 38  $\mu\text{m}$  .....77

**Figura 4.2:**Microfotografia obtida em microscópio ótico (MO) de partículas pulverizadas por HD, antes da moagem .....78

**Figura 4.3:**Distribuição de tamanho de partículas do pó de  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  < 38  $\mu\text{m}$ .....78

**Figura 4.4:**Agregação de massa em função do tempo de nitretação do  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ , nitretado convencionalmente a 450 C. Curva superior – CHN, curva inferior – pesagem .....80

**Figura 4.5:**Superposição dos difratogramas de raios-x - para o  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  e  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ , nitretado convencionalmente a 450 C por 1,5 e 16 h .....82

**Figura 4.6:**Mudança do ângulo de difração do pico mais intenso do  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  em função do tempo de nitretação, na tempera de 450 C .....82

**Figura 4.7:**Adsorção de nitrogênio intersticial ( % em massa ) ,em função da temperatura de nitretação convencional (tempo = 5 h) .....84

<b>Figura 4.8:</b> Deslocamento ângulo de difração do pico mais intenso do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ em função da temperatura de nitretação ( nitretado por 5h ) .....	85
<b>Figura 4.9:</b> Variação das propriedades magnéticas em função do tempo de nitretação ( temperatura = 450 C ).....	87
<b>Figura 4.10:</b> Variação das propriedades magnéticas em função da temperatura de nitretação do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ ( nitretado por 5 h ).....	88
<b>Figura 4.11:</b> Corrida de DSC do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ , nitretado durante 5 h a 450 C.....	89
<b>Figura 4.12:</b> Micrografia ótica do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ , obtidas utilizando a técnica de Bitter. a)nitretada a 350 C / 5 h; b) nitretada a 500 C / 5 h.....	91
<b>Figura 4.13:</b> Micrografia ótica do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ obtidas utilizando a técnica de Kerr, mostrando os domínios magnéticos de amostra nitretada a 500 C / 5 h.....	91
<b>Figura 4.14:</b> A) Moinho vibrador, B) Almofariz e esferas de aço endurecido.....	93
<b>Figura 4.15:</b> Micrografias de partículas de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ , nitretadas a 450 C /5 h, submetidas a diferentes tempos de moagem , A - 0,B - 4,C - 12 e D – 18 h.....	94
<b>Figura 4.16:</b> Análise granulométrica $\Rightarrow$ Percentual relativo [%] da área média de partículas para os diversos tempos de moagens ( 0,2,4,8,12 e 16 e 20 h).....	95
<b>Figura 4.17:</b> Propriedade magnéticas em função do tempo de moagem para o $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ (nit. 5 h / 450 C) .....	96
<b>Figura 4.18:</b> Propriedades magnéticas em função do tempo de moagem para o $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ (nit. 10 h / 450 C).....	96

<b>Figura 4.19:</b> Propriedades magnéticas em função do tempo de moagem para o $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ ( nit. 20 h / 450 C).....	97
<b>Figura 4.20:</b> Propriedades magnéticas em função do tempo de moagem para o $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ (nit. 40 h / 450 C).....	97
<b>Figura 4.21:</b> Resumo dos difratogramas de raios-x (Cu - $k\alpha$ ) para o $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ nitretado por 5 h / 450 C e moído por (4,8,12 e 20 h).....	100
<b>Figura 4.22:</b> Área sob curva do pico de difração do Fe- $\alpha$ ( $2\theta = 44,7^\circ$ ).....	100
<b>Figura 4.23:</b> Micrografias de partículas de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ nitretadas a 450 C / 5 h, moída por 8 h.....	101
<b>Figura 4.24:</b> Porta amostra utilizado durante a nitretação A) Nitretação convencional (volume constante), B) Nitretação por fluxo (fluxo constante).....	103
<b>Figura 4.25:</b> Esquemas das disposições do reator, usadas para os ensaios de nitretação por fluxo: (A) sem trocador de calor, (B) com trocador de calor metálico, ( C ) com maior altura do forno e um estabilizador de temperatura metálico.....	106
<b>Figura 4.26:</b> Variação das propriedades magnéticas em função do pré-aquecimento do gás para ensaios de nitretação por fluxo, nas seguintes condições: T = 550C, t = 1 h, fluxo de 50 a 470 sccm. Os índices A,B, e C, no destaque de identificação dos símbolos, tem a seguinte convenção: A) Sem pré-aquecimento, B) Pré-aquecimento por trocador de calor C) Pré-aquecimento produzido por aumento da altura do forno e porta amostra com estabilizador metálico.....	107
<b>Figura 4.27:</b> Variação das propriedades magnéticas em função do fluxo de $\text{N}_2$ , para amostras nitretadas em fluxo a 550 C por 1 h.....	108



- Figura 4.28:**Variação das propriedades magnéticas em função da temperatura de nitretação para amostras nitretadas em fluxo, utilizando-se 200 sccm por 1 h.....110
- Figura 4.29:**Difração de raios-x (Cu -  $K\alpha$ ) do pó de  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  nitretado sob fluxo, utilizando-se um fluxo de 200 sccm e uma temperatura 570 C por 1 h .....111
- Figura 4.30:**Variação dos parâmetros magnéticos em função do tempo de nitretação, para amostras nitretadas em fluxo, utilizando-se um fluxo de 200 sccm e temperatura de 550 C.....112
- Figura 4.31:**Influência da massa da amostra nas propriedades magnéticas. Para amostras nitretadas em fluxo por 1 h, utilizando-se um fluxo de 200 sccm e temperatura de 550 C .....114
- Figura 4.32:**Propriedades magnéticas em função do tempo de moagem para uma amostra nitretada por fluxo nas seguintes condições, fluxo = 200 sccm, T = 550 C, tempo de nitretação = 1 h .....115
- Figura 4.33:**Desenho esquemático das duas configurações de reator utilizadas para os ensaios de nitretação por plasma.....117
- Figura 4.34:**Espectro de emissão da pós-descarga de nitrogênio, banda (11,7), (pressão: 1,0 Torr, fluxo: 8 sccm).....120
- Figura 4.35:**Espectros de emissão na pós-descarga de nitrogênio com a identificação das bandas  $\text{N}_2$  (B,v'), obtidos para um fluxo de 200 sccm e pressões de 1,4,8 e 10 Torr.....120
- Figura 4.36:**Diferença relativa de intensidade entre as bandas (11,7) e (10,6), em função da pressão e do fluxo . $P_2 = 2$  Torr,  $P_4 = 4$ ,  $P_8 = 8$  Torr.....121

<b>Figura 4.37:</b> Comportamento das propriedades magnéticas em função do fluxo e da pressão para amostras nitretadas na pós-descarga por 2 h / 450 C. (Fluxos de 8, 100 e 200 sccm, para cada fluxo foram feitos ensaios sobre 1,4 e 8 Torr). .....	123
<b>Figura 4.38:</b> Comportamento das propriedades magnéticas em função do fluxo, para amostras nitretadas na pós-descarga por 1h a 550 C. Para fluxo de 75 a 450 sccm.....	124
<b>Figura 4.39:</b> Comportamento das propriedades magnéticas em função da temperatura para amostras nitretadas na pós-descarga por 1 h sobre fluxo de 450 sccm.....	125
<b>Figura 4.40:</b> Comportamento das propriedades magnéticas em função do fluxo para amostras nitretadas na pós-descarga por 1 h (4 etapas de ¼ h).....	129
<b>Figura 4.41:</b> Comportamento do ângulo de difração de raios-x (Cu-K $\alpha$ ) do pico de maior intensidade do Sm <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub> , nitretado na pós-descarga p/1h (4 etapas de ¼ h ) e fluxo de 450 sccm, em função da temperatura no porta amostra.....	129
<b>Figura 5.1:</b> Comparação entre o processo de nitretação convencional ( pressão 600 Torr ) e o processo de nitretação por plasma na pós-descarga ( fluxo de N <sub>2</sub> : 450 sccm, pressão: 10 Torr ).....	132

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Símbolos, unidades e fatores de conversão de unidades magnéticas entre os sistemas S.I e cgs.....	04
<b>Tabela 2</b> – Propriedades intrínsecas de alguns compostos, $T_c$ – Temperaturas de Curie, $J_s$ – Polarização de saturação, $\mu_0 H_A$ – campo anisotrópico x constante de permeabilidade do vácuo .....	25
<b>Tabela 3</b> – Classificação dos metais de acordo com suas habilidades para adsorção química .....	28
<b>Tabela 4</b> – Erros experimentais.....	75

**RESUMO**

Estudamos comparativamente a eficiência relativa dos processos de nitretação convencional por plasma e por fluxo de gás da liga  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ . As propriedades magnéticas e as mudanças microestruturais do  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  foram investigadas utilizando-se as seguintes técnicas de caracterização: magnetômetro de amostra vibrante (VSM), difração de raios - x, microscopia ótica e eletrônica de varredura. As variáveis de monitoramento medidas para fins comparativos foram: propriedades magnéticas (momentos na direção fácil e na direção dura), variação de massa da amostra ( $\Delta m$ ), temperatura de Curie, mudanças no ângulo de espalhamento dos picos principais do  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  e observação de domínios magnéticos. As variáveis de controle do processo foram: temperatura da amostra, tempo de moagem (tamanho de partícula), massa da amostra, além do tempo, pressão e fluxo de gás utilizados durante o processamento. Os ensaios de nitretação por plasma e por fluxo permitem um bom ganho de eficiência em termos de tempo de processamento, um ganho de aproximadamente 10/1, em relação à técnica de nitretação convencional. Os efeitos do fluxo na temperatura da superfície da amostra sobre o processo de nitretação também foram estudados, assim como a influência das espécies ativas, existentes no plasma.

**ABSTRACT**

The present study aimed at investigating the relative efficiency of the conventional nitration processes of the  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  alloy through plasma and gas flux. The  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  magnetic properties and microstructural changes were investigated by the following characterization techniques: Vibrating Sample Magnetometer (VSM) ray – x diffraction, optic and scanning electronic microscopy. The monitoring variables, measured for setting comparative parameters, consisted of: magnetic properties (magnetic moments towards the easy direction and the hard direction), mass variation in the sample ( $\Delta m$ ), Curie temperature, changes in the scattering angle in the main  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  peak, and observation of the magnetic domains. The process control variables consisted of: sample temperature, grinding time (particle size), sample mass, and processing time, pressure and the gas flux used in the process. The nitration essays through plasma and flux allowed for higher efficiency in terms of processing time, as approximate 10/1 profit in relation to the conventional nitration technique. The flux effects on the sample surface temperature were also investigated as well as the influence of the active species in the plasma.

## CAPÍTULO I

---

### INTRODUÇÃO

## **1. INTRODUÇÃO**

Certos materiais parecem indissociavelmente ligados ao progresso dos homens. Dentre estes, destacam-se os materiais magnéticos. No passado, em sua forma natural, ajudados por uma incipiente tecnologia de navegação, orientaram a humanidade na descoberta de novos horizontes. Desde então, muitos e significativos progressos têm sido alcançados, quer na produção, quer na utilização destes materiais.

O desenvolvimento tecnológico acelerado das últimas décadas não teria sido possível sem o desenvolvimento de novos materiais e processos de fabricação, capazes de responder de modo eficiente às novas necessidades. Este quadro favoreceu um rápido crescimento da Engenharia e Ciências dos Materiais e o surgimento de linhas de pesquisa com objetivo de encontrar soluções para essas necessidades .

Fatores como tamanho, leveza e grau de automação tornaram-se a cada dia exigências mais imperiosas no desenvolvimento de máquinas e equipamentos. Neste contexto, os materiais magnéticos, especialmente os magneticamente duros, ganham importância econômica e tecnológica, tornando-se imprescindíveis em muitas aplicações.

Materiais magnéticos duros de alta performance são de importância fundamental quando se busca a miniaturização (alto falantes portáteis, motores pequenos, micro-atuadores, componentes de microcomputadores etc.) ou onde o custo não seja o elemento decisivo (aceleradores de partículas, robótica, equipamentos médicos para geração de imagens etc ).

O desenvolvimento de técnicas de obtenção e processamento de materiais magnéticos duros tem sido alvo de pesquisas em todo mundo. Neste trabalho foi estudado o processo de nitretação da liga  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  por plasma e por fluxo, e comparado com o processo convencional, objetivando oferecer uma alternativa mais eficiente de processamento do  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ .

Este trabalho possui um caráter multidisciplinar, utilizando-se de conhecimentos sobre Magnetismo, Ciência dos Materiais e Física do Plasma. Com base neste fato, e com o objetivo de facilitar a leitura por parte dos interessados, faremos uma rápida introdução sobre estes tópicos no capítulo II.

No capítulo III será feita uma explicação dos procedimentos experimentais, incluindo a descrição dos equipamentos utilizados na execução do trabalho. No capítulo IV será feita a apresentação e discussão dos resultados obtidos, onde procuramos fazer a correlação entre os dados dos ensaios de nitretação convencional, por plasma e por fluxo. No capítulo V serão feitas as conclusões finais e sugestões para trabalhos futuros.



**FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

É importante uma breve descrição dos conceitos básicos sobre magnetismo e física do plasma para uma boa compreensão do trabalho e interpretação dos resultados aqui apresentados. No entanto, não se faz necessário uma revisão detalhada de todos os conceitos, já que existe vasta literatura que pode ser consultada.

Nesta revisão teórica, na parte sobre magnetismo, daremos inicialmente ênfase aos conceitos relativos às propriedades magnéticas. Em seguida, faremos um rápido comentário sobre o  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ , liga da qual estudaremos um processo alternativo de nitretação.

Como neste trabalho não temos a intenção de estudar as características fundamentais do plasma, mas utilizá-lo como uma “ferramenta” para o processo de nitretação do  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ , faremos apenas uma pequena síntese dos seus fundamentos básicos, dando ênfase em descargas geradas por microondas.

### 2.1 Magnetismo e Propriedades Magnéticas

#### 2.1.1 Unidades Magnéticas

Dois sistemas de unidades são utilizados atualmente na área de magnetismo: o sistema cgs e o Sistema Internacional (SI). O sistema cgs continua sendo utilizado por muitos pesquisadores. Ele possui a vantagem de ter uma equivalência numérica, no vácuo, entre o campo magnético (H) e a indução magnética (B), dados em

Oersteds (Oe) e Gauss (G) respectivamente. Para a escolha de um dos sistemas deve-se levar em consideração qual deles é mais utilizado na área de estudo. Entretanto, existe uma forte tendência para a adoção do SI, não só na área de magnetismo, como também em todas as outras áreas da Ciência. Desta forma, neste trabalho usaremos o sistema SI (exceto dados de outros autores, publicados no sistema cgs).

No vácuo  $\vec{B} = \mu_o \vec{H}$ , onde  $\mu_o$  é a permeabilidade do vácuo. Num meio material, surgirá como resposta ao campo um momento  $\vec{M}$ , e a equação básica torna-se  $\vec{B} = \mu_o(\vec{H} + \vec{M})$ . Na tabela I apresentamos relações de conversão de unidades magnéticas entre os sistemas cgs e SI para alguns parâmetros magnéticos utilizados neste trabalho.

Tabela I – Símbolos, unidades e fatores de conversão de unidades magnéticas entre os sistemas SI e cgs.

Definições e Símbolos	cgs	SI	Fator de conversão
Indução Magnética (B)	Gauss(G)	Tesla(T) ou Wb/m <sup>2</sup>	1G = 10 <sup>-4</sup> T
Campo Magnético (H)	Oersted (Oe)	Ampere/metro (A/m)	1 Oe = 79,6 A/m
Magnetização	emu/cm <sup>3</sup>	Ampere/metro (A/m)	1 emu/cm <sup>3</sup> =10 <sup>-3</sup> A/m
Produto de energia máximo (BH) <sub>máx</sub>	MGOe	kJ/m <sup>3</sup>	1 MGOe = 7,96kJ/m <sup>3</sup>

Obs: - No sistema cgs a permeabilidade no vácuo é 1 (  $\mu_o = 1$  ) e a equação básica

$$\vec{B} = \mu_o (\vec{H} + 4\pi \vec{M}) \quad \text{torna-se } \vec{B} = \vec{H}, \text{ visto que } |\vec{M}| = 0 \text{ no vácuo.}$$

- No Sistema Internacional  $\vec{B} = \mu_o \vec{H} + \vec{J}$ , sendo  $\vec{J} = \mu_o \vec{M}$  (polarização magnética) e a permeabilidade do vácuo é  $4\pi \times 10^{-7} \text{ Tm/A}$ .
- A indução magnética  $\vec{B}$ , campo magnético  $\vec{H}$ , magnetização  $\vec{M}$  e polarização magnética  $\vec{J}$ , são grandezas vetoriais. Quando não escritos na notação vetorial, estaremos tratando dos seus respectivos módulos (  $|\vec{B}|$ ,  $|\vec{H}|$ ,  $|\vec{M}|$  e  $|\vec{J}|$  ).

### 2.1.2 Origem do Magnetismo

O magnetismo foi descoberto em época remota, graças ao minério de ferro magnético, magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), que é magnético em seu estado natural.

A explicação física dos fenômenos magnéticos fundamenta-se na própria estrutura atômica dos materiais, sendo a origem do momento magnético associada a cargas elétricas em movimento. Os átomos possuem momentos derivados do movimento dos elétrons, assim como do momento das cargas do núcleo. Para nossos propósitos, devido à pequena intensidade relativa, podemos desprezar os momentos produzidos pelo movimento das cargas do núcleo.

Associado ao átomo temos dois tipos de movimento de elétrons geradores de magnetismo, movimento orbital e de spin ( ver figura 2.1 ). O movimento dos elétrons em torno do núcleo, pode produzir um momento magnético orbital. Existe também um momento de spin, devido ao movimento de rotação do elétron em torno de seu próprio eixo [1,2,3].

O momento magnético de um material é a soma vetorial dos momentos magnéticos eletrônicos ( de spin e orbital ) de seus átomos. Com base no modo de acoplamento dos momentos magnéticos atômicos, classificam-se magneticamente os materiais, como veremos mais à frente. As teorias que explicam de forma mais aprofundada esses fenômenos podem ser encontradas nos livros de Física do Magnetismo [ 1, 3, 4, 5 ].

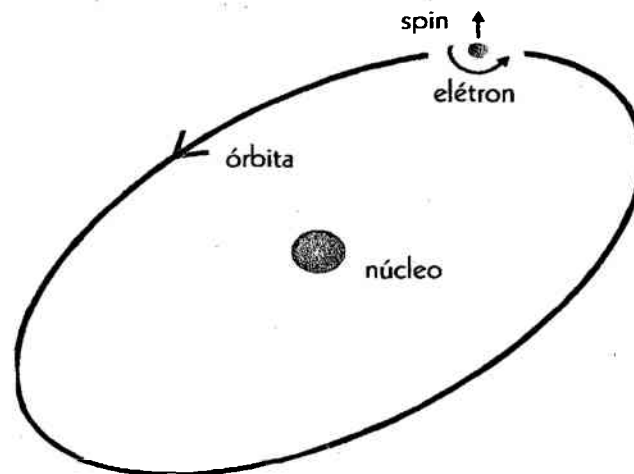


Figura 2.1 - Esquema de um átomo do tipo "Modelo de Bohr"

### 2.1.3 Comportamento Magnético dos Materiais

As propriedades magnéticas dos materiais são caracterizadas não somente pela intensidade do momento  $M$ , mas também, pelo modo como o momento  $M$  varia com o campo magnético aplicado  $H$ . A razão entre os módulos do momento magnético  $M$  e do campo magnético  $H$  é chamada de susceptibilidade  $\chi$  [1].

$$\chi = \frac{M}{H}$$

A permeabilidade  $\mu$  é outra razão bastante utilizada para descrever o comportamento magnético dos materiais. Ela é representativa do efeito macroscópico sofrido por um material quando submetido a um campo magnético externo  $H$ , sendo definida como a razão entre a indução magnética  $B$  (induzida no material) e o campo magnético que a produziu.

$$\mu = \frac{B}{H}$$

Considerando as contribuições magnéticas advindas dos movimentos dos elétrons dos átomos, e definições como  $\mu$  e  $\chi$ , que levam em consideração os efeitos macroscópicos, os materiais magnéticos podem ser subdivididos em três grupos distintos: paramagnéticos, diamagnéticos e ferromagnéticos.

Na Figura 2.2 apresentamos as curvas de magnetização características dos três diferentes grupos dos materiais magnéticos. As curvas “a” e “b” referem-se a substâncias que têm um comportamento linear da curva  $M \times H$  e não retêm a magnetização induzida quando o campo externo é retirado. Os materiais diamagnéticos possuem susceptibilidade  $\chi$  pequena e negativa, e permeabilidade  $\mu$  positiva e levemente menor que 1. Os materiais paramagnéticos possuem susceptibilidade pequena e positiva e permeabilidade levemente maior que 1.

Os materiais que seguem o comportamento da curva “c” são chamados de ferromagnéticos ou ferrimagnéticos e têm um comportamento bastante diferenciado. Eles não apresentam um comportamento linear da curva  $M \times H$ , sendo a susceptibilidade  $\chi$  e a permeabilidade  $\mu$  funções de  $H$  (a magnetização,  $M$ , e a indução magnética,  $B$ , também são funções de  $H$ ). Tanto a permeabilidade quanto a

susceptibilidade podem assumir valores grandes e sempre positivos. Abaixo, apresentamos as curvas características para os três casos.

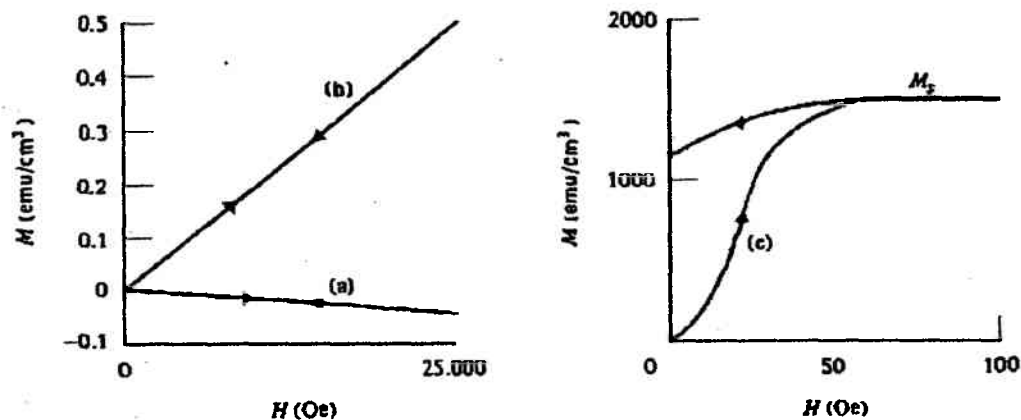


Figura 2.2 – Curvas de magnetização típicas de: (a) um material diamagnético, (b) um material paramagnético, (c) um material ferromagnético.

Considerando que neste trabalho estamos estudando uma categoria de material ferromagnético, descreveremos um pouco mais sobre eles.

- ♦ **Materiais Ferromagnéticos** → Abaixo de uma certa temperatura estes materiais exibem momento magnético líquido, devido ao alinhamento dos spins numa direção preferencial, chamada direção de fácil magnetização. O entendimento do ferromagnetismo em nível atômico não é uma tarefa trivial. Pois o comportamento magnético desses materiais depende criticamente do seu grau de pureza e de suas características microestruturais, sendo uma propriedade de um conjunto de átomos

, não uma propriedade de um átomo individual. Várias teorias foram desenvolvidas para explicar os fenômenos magnéticos em nível atômico [ 1, 4, 5 ]. No entanto, o comportamento magnético macroscópico de um material pode ser facilmente determinado com uso de poucos parâmetros, tendo como base a curva de histerese. Estes materiais são caracterizados pela saturação e a histerese magnética [1].

- ♦ **Saturação** → Com a elevação dos valores do campo externo  $H$ , a magnetização  $M$  torna-se constante atingindo o chamado valor de saturação  $M_s$  ( O valor de campo necessário para atingir a saturação varia com o material ).
- ♦ **Histerese Magnética** → histerese é uma palavra de origem grega que significa “um efeito tardio”. No magnetismo refere-se à mudança do caminho de retorno da curva de magnetização com a redução do campo magnético ( ver figura 2.2, curva “c” ).

#### 2.1.4 Propriedades dos Materiais Ferromagnéticos

Podemos dividir as propriedades magnéticas dos materiais ferromagnéticos em duas categorias: as propriedades intrínsecas, que independem da microestrutura, e as propriedades extrínsecas, que não dependem da microestrutura. É o conjunto destas propriedades que determinará a viabilidade da aplicação de um



material ferromagnético para produção de ímãs permanentes, como veremos mais à frente.

### ♦ **Propriedades Intrínsecas**

♦ **Temperatura de Curie (T)** – temperatura acima da qual, o material perde sua magnetização espontânea, tornando-se paramagnético.

♦ **Anisotropia magnetocristalina** – a identificação desta propriedade tornou-se possível quando se obteve monocristais de ferro, cobalto e níquel, suficientemente grandes de modo a ser possível medir suas curvas de magnetização. Foi observado que a intensidade de magnetização depende do ângulo entre o campo aplicado e um eixo de simetria do cristal, constatando-se a existência de uma anisotropia magnetocristalina [6]. Essa anisotropia está associada à simetria cristalina e às interações eletromagnéticas existentes em nível atômico. Ela é, por exemplo, menor para o ferro e o níquel, que possuem estrutura cúbica, do que para o cobalto, que possui estrutura hexagonal. Portanto, os elementos ou compostos possuem direções favoráveis ao alinhamento dos momentos magnéticos, conhecidas como direções de fácil magnetização, e de difícil magnetização, denominadas direções duras. Na direção de fácil magnetização são necessários pequenos valores de campo para atingir a saturação ( $M_s$ ), enquanto que na direção dura são necessários altos valores de campo magnético, para que ocorra o alinhamento dos momentos magnéticos e seja atingida a saturação do material, sendo este campo magnético externo uma medida do valor do campo

anisotrópico [1,7]. Na figura 2.3 mostramos a curva de magnetização para um monocristal de cobalto, onde é demonstrada a necessidade de campo magnético de maior intensidade relativa para saturar o monocristal na direção de difícil magnetização  $[10\bar{1}0]$  em relação à direção fácil  $[0001]$  (aproximadamente uma razão 10/1).

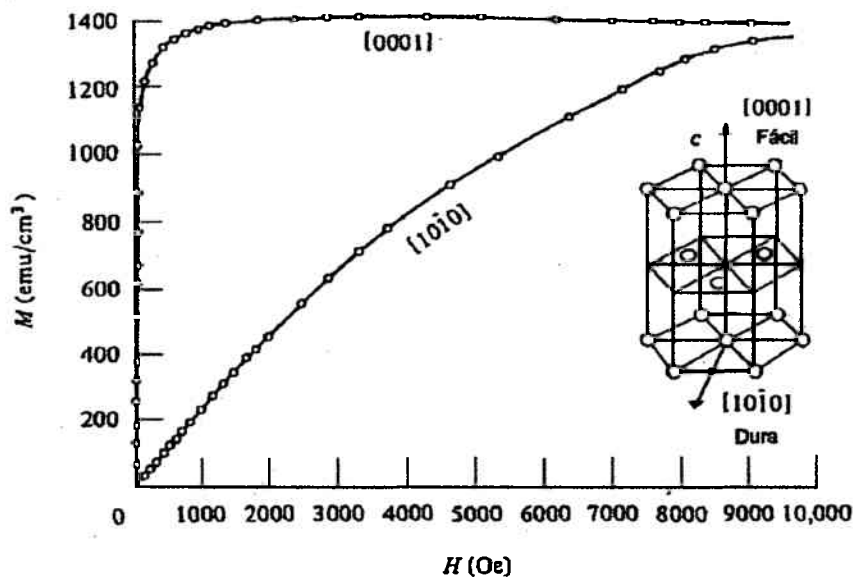


Figura 2.3 – Curva de magnetização para um monocristal de cobalto

(  $1 \text{ emu/cm}^3 = 10^{-3} \text{ A/m}$  ,  $1 \text{ Oe} = 79,58 \text{ A/m}$  ) [1].

### ◆ Histerese e Propriedades Extrínsecas

Existe, sob o ponto de vista de aplicações, duas grandes classes de materiais ferromagnéticos: os materiais magneticamente moles e os materiais magneticamente duros (os óxidos magnéticos podem ser considerados, em termos tecnológicos, a terceira classe de materiais ferromagnéticos). Os materiais magneticamente moles, ou que são facilmente magnetizados, têm ciclo de histerese estreito, como sugerido na Figura 2.4 , com uma pequena área envolvida. Contrariamente, materiais magnéticos

duros tem um largo ciclo de histerese, caracterizando-se por altos valores de coercividade (propriedade, definida na página 14) como pode ser visto na Figura 2.4 [8,9].

Para um melhor entendimento das propriedades magnéticas, faremos uma breve descrição das mesmas apoiados na curva de histerese da figura 2.5.

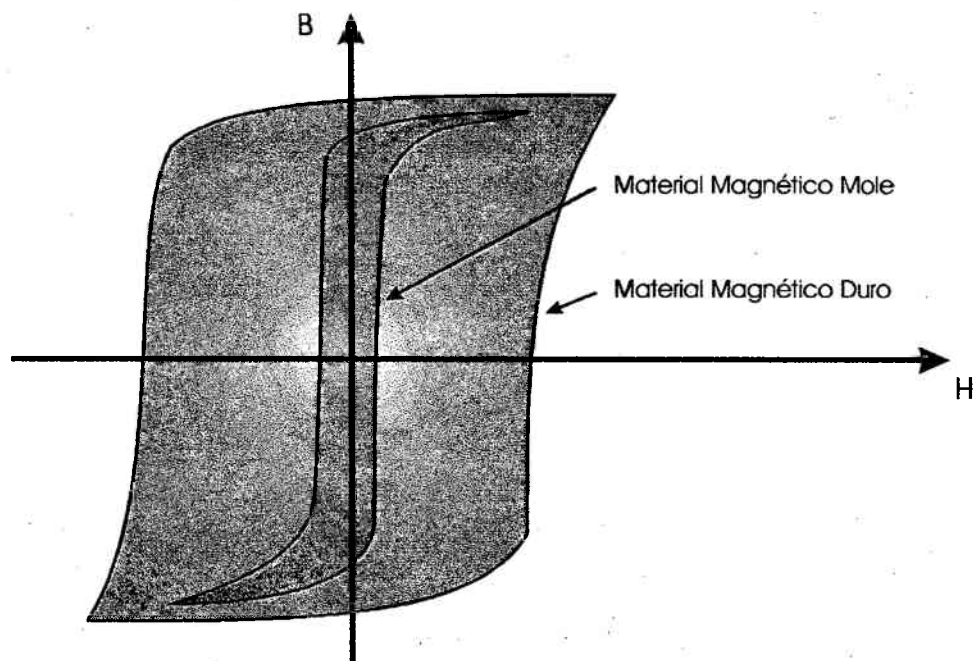


Figura 2.4 – Comparação entre os ciclos de histerese de materiais magnéticos moles e duros.

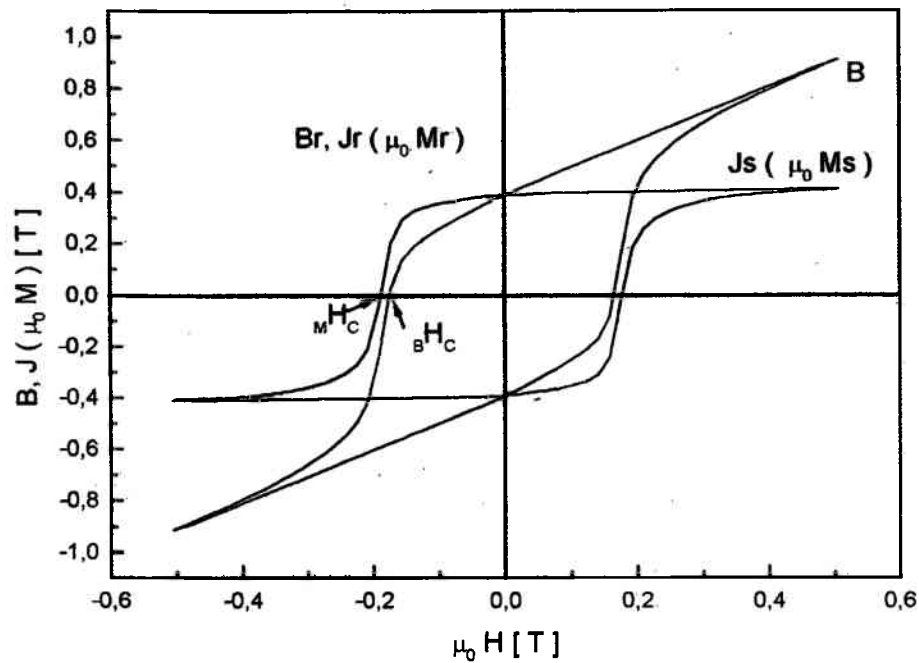


Figura 2.5 – Ciclo de Histerese (dados experimentais de ferrita de Bário, amostra anisotrópica).

#### a) Remanência $Br$

A remanência  $Br$ , como pode ser visto na figura 2.5, é o valor residual da indução magnética  $B$ , obtido quando o produto  $\mu_0 H$  é reduzido a zero ( $\mu_0 \rightarrow$  permeabilidade do vácuo,  $H \rightarrow$  campo magnético externo).

Durante a magnetização de um material, à medida que vai sendo aplicado o campo externo, ocorre um alinhamento dos momentos magnéticos, produzindo a magnetização  $M$ . Quando o alinhamento máximo é alcançado,  $M$  alcança o valor de saturação  $M_s$ , tal que  $J_s = \mu_0 M_s$ .

### ***b) Coercividade***

Como pode ser observada na curva de histerese, a indução magnética  $B$  pode ser reduzida a zero aplicando-se um campo magnético no sentido contrário ao campo magnético externo, utilizado para alcançar a saturação magnética do material,  $M_s$ . A intensidade deste campo, para  $B = 0$ , é conhecida como coercividade extrínseca  $BH_c$ .

A coercividade intrínseca,  $MH_c$ , é definida como o campo magnético reverso necessário para reduzir a magnetização  $M$  para zero.

### ***c) Densidade ou produto de energia máxima $(BH)_{m\acute{a}x}$ .***

A viabilidade do uso de um material para fabricação de um ímã é normalmente determinada pelo seu produto de energia, que é definido como o produto da indução magnética  $B$  pelo campo  $H$ , no segundo quadrante da curva de histerese. Traçando-se a curva  $BH \times B$ , ela apresentará um ponto de mínimo, que vai corresponder ao  $(BH)_{m\acute{a}x}$  deste produto ( Figura 2.6 ).

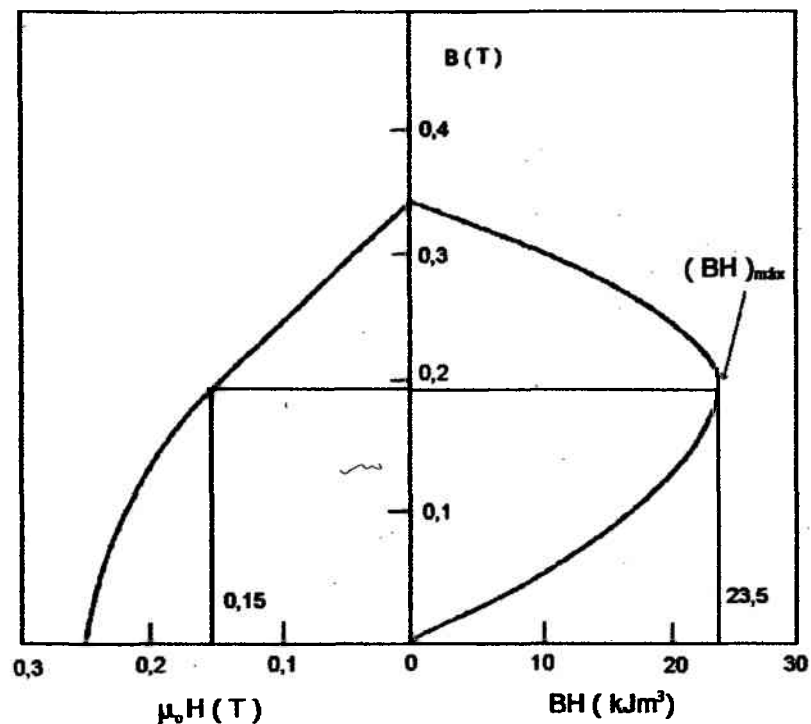


Figura 2.6 – Densidade de energia máxima  $(BH)_{max}$  [6].

### ♦ Condições Necessárias à Obtenção de Materiais Magnéticos Duros

A obtenção de fases ou compostos com propriedades intrínsecas favoráveis, tais como: temperatura de Curie, anisotropia magnetocristalina e elevada magnetização de saturação, é condição necessária, mas não suficiente, para a obtenção de um material magnético duro, pois é preciso associar às propriedades intrínsecas uma microestrutura adequada.

Para uma boa compreensão da interligação entre as propriedades intrínsecas (aquelas que independem da microestrutura) e as outras variáveis que influenciam nas

propriedades extrínsecas (aquelas que dependem da microestrutura como:  $B_r$ ,  $B_{H_c}$  e  $(BH)_{máx}$ ), é preciso entender os mecanismos de magnetização.

Uma abordagem do mecanismo de magnetização é encontrada nas referências [1,4,10], e está baseada na estrutura de domínios nos materiais ferromagnéticos. Supondo um monocristal de ferro, na forma mostrada na figura 2.7, magnetizado espontaneamente em uma única direção, ( figura 2.7a ), podemos minimizar sua energia pela divisão do cristal em dois domínios magnetizados em direções opostas, ( figura 2.7b ). A interface que serve de divisão entre as direções de magnetização opostas é uma região de alta energia. A região que tem uma única direção é chamada de domínio magnético, e a interface entre os dois domínios é chamada de parede de domínio. As paredes de domínio apresentam uma transição gradual do sentido de magnetização, como pode ser visto esquematicamente na figura 2.8. O surgimento de novas paredes de domínios continuará enquanto for favorável a minimização de energia (maiores informações sobre domínios magnéticos podem ser obtidos em livros de Física, com as referências)[1,5,10].

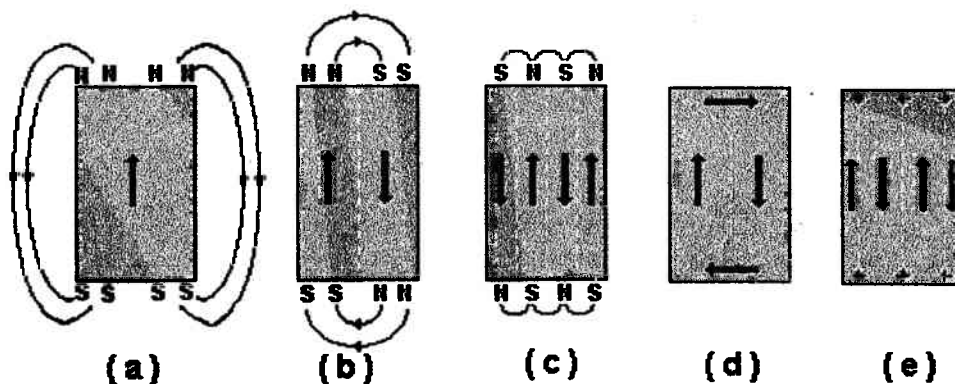


Figura 2.7 – Formação de domínios em um monocristal de ferro [10].

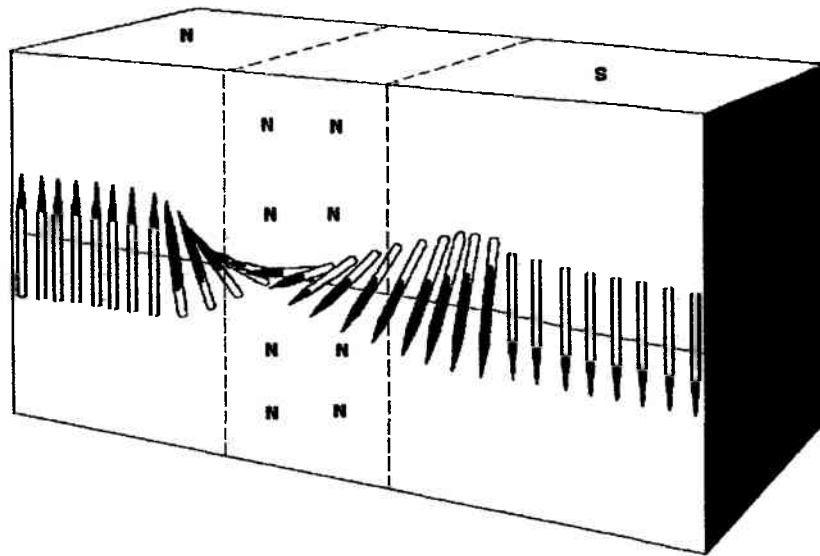


Figura 2.8 – Desenho esquemático da estrutura da parede de domínio [10].

A aplicação de um campo magnetizante a um material ferromagnético favorece o crescimento dos domínios com magnetização no sentido do campo através do movimento das paredes de domínio. Então, a microestrutura torna-se bastante importante no sentido do impedimento do movimento das paredes de domínios e/ou nucleação de domínios reversos, sendo de grande importância características microestruturais como: precipitados, tensões internas, tamanho de grãos e interações entre as fases que compõem a microestrutura [8].



## **2.2 Materiais Magnéticos Duros**

O interesse pelo desenvolvimento dos materiais magnéticos duros reflete-se através dos investimentos em pesquisas no setor privado e estatal em todo o mundo. Os ímãs permanentes são utilizados para produção de bens de consumo, aplicações industriais, indústria aeroespacial, de defesa, etc [1,11]. A melhoria das propriedades dos materiais magnéticos duros tem permitido a obtenção de componentes de menor tamanho, com maior eficiência e estabilidade, propiciando um crescimento acentuado de novas aplicações em áreas de grande importância econômica.

Hoje em dia o esforço científico para o desenvolvimento desses materiais tem sido direcionado para ímãs permanentes de alta performance utilizados em aplicações especiais, sendo de grande importância, por exemplo, a miniaturização.

Faremos abaixo uma síntese do histórico do desenvolvimento dos materiais magnéticos duros.

### **2.2.1 Histórico**

Algumas referências citam que ímãs de aço já existiam nos primeiros séculos da era cristã. Porém, a primeira provável aplicação desses materiais foi a bússola, produzida na China por volta de 1200. A tecnologia para produzir materiais ferrosos magneticamente duros, foi desenvolvida somente 500 anos depois (por volta de 1700). Porém, os ímãs permanentes desenvolvidos nessa época ofereciam baixas magnetização e coercividade [11].

Após vários séculos sem avanço, por volta de 1920 começa o efetivo desenvolvimento dos materiais magnéticos duros, buscando a obtenção de melhores valores de remanência e coercividade. Na figura 2.9 é apresentado um gráfico representando este desenvolvimento em escala de laboratório.

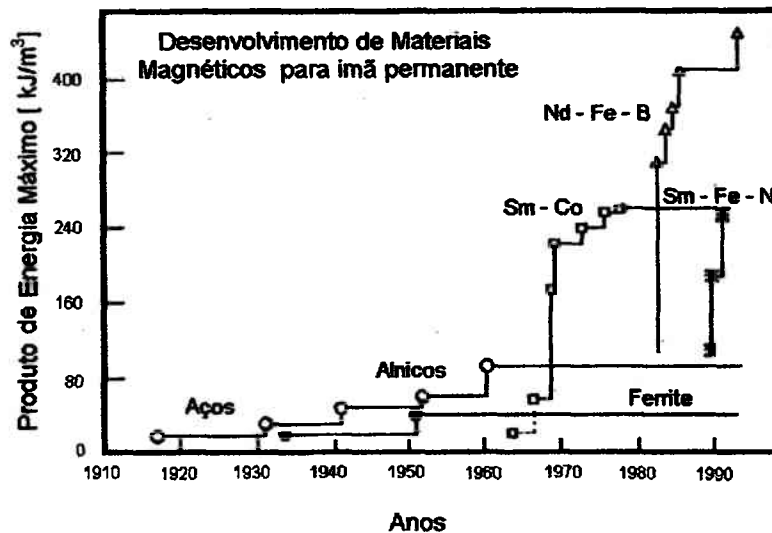


Figura 2.9 – Desenvolvimento dos materiais magnéticos duros em função do produto de energia [12].

Como pode ser observado a partir da figura 2.9, o desenvolvimento dos materiais duros iniciou-se com os aços magneticamente endurecidos por carbono ou trabalho a frio. Nesses materiais as imperfeições, na forma de discordância e/ou segunda fase, são obstáculos ao movimento de paredes de domínios, favorecendo o endurecimento magnético. Nos aços temperados, a transformação martensítica associada à dispersão de carbonetos também inibe o movimento das paredes de domínios, conferindo assim um aumento de coercividade.

Por volta de 1930 foi desenvolvida uma família de ligas conhecidas comercialmente como Alnicos, contendo essencialmente três metais ferromagnéticos, Fe, Co e Ni, pequenas quantidades de Al, Cu e alguns outros elementos. Os Alnicos tornaram possível a aplicação de ímãs permanentes em máquinas rotatórias e motores elétricos, podendo ser produzidos por qualquer método de fundição ou por metalurgia do pó. Estes materiais são caracterizados pela alta remanência e baixa coercividade. O endurecimento magnético é proporcionado pela anisotropia de forma das peças produzidas. Esses ímãs permanentes apresentam uma densidade de energia máxima da ordem de  $100 \text{ kJ/m}^3$  [1,11,12].

Até o final de 1950 a maioria das ligas com MT (metais de transição) usadas como materiais magneticamente duros (Alnicos) eram baseadas em compostos de estrutura cristalina cúbica. Essa estrutura é altamente simétrica e possui baixa anisotropia magnetocristalina. As ferritas foram os primeiros materiais magnéticos duros desenvolvidos com base na anisotropia magnetocristalina. Elas começaram a ser desenvolvidas por volta de 1950. As ferritas de bário ( $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e de estrôncio ( $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) têm estrutura cristalina hexagonal e uma boa anisotropia magnetocristalina. Estas ligas possuem grande interesse comercial devido ao seu baixo custo, tendo produto energia na ordem de  $40 \text{ kJ/m}^3$  [1,11,12].

O desenvolvimento das ferritas com base na anisotropia magnetocristalina apontou para o fato de que uma anisotropia magnetocristalina elevada é um fator mais poderoso, para melhorar a coercividade, do que a anisotropia de forma.

Após a descoberta em 1967, por Strnat e Hoffer [13], do composto  $\text{YCo}_5$  com elevado campo anisotrópico ( $\mu_o H_A = 13T$ ), muitas pesquisas foram realizadas objetivando o desenvolvimento de uma nova classe de materiais magnéticos baseados

em composto do tipo TR – Co<sub>5</sub> (TR = Terras Raras). Logo depois, descobriu-se que a fase SmCo<sub>5</sub> apresentava um valor mais alto de campo anisotrópico (35T) [11], o qual é em torno de 20 vezes mais elevado que o das ferritas.

A primeira classe de ímãs à base de TR-MT, de importância comercial foi aquela à base de TR-Co, que teve um longo e difícil desenvolvimento para otimização de sua tecnologia de produção por metalurgia do pó. Em 1969 Buschow et al [14] conseguiram obter SmCo<sub>5</sub> com produto de energia da ordem de 160 kJ/m<sup>3</sup>, através de um processo de compactação isostática combinada com deformação uniaxial, em torno de 20 kbar. No mesmo ano, Das [15] apresentou um processo industrial de densificação por pressão e sinterização. Em 1970, Martin e Benz [16] descreveram o uso da sinterização por fase líquida para produção do SmCo<sub>5</sub>. Uma outra técnica importante de produção de ímãs Sm-Co foi apresentada em 1974 por Cech [17]. Trata-se do processo de redução calciotérmica, que permite partir do pó de óxido de Sm e pó de Co, para obtenção do composto SmCo<sub>5</sub> através da redução do óxido de Sm pelo cálcio, sem necessidade de partir do Sm puro.

A excelência dos ímãs de SmCo<sub>5</sub> deve-se principalmente aos altos valores de coercividade e boa estabilidade térmica [18]. Porém, a relação custo benefício de ímãs ricos em cobalto é prejudicada pelo alto custo da matéria prima. No entanto, compostos da fórmula TR<sub>2</sub>MT<sub>17</sub> possuem estrutura muito próxima do composto TR – Co<sub>5</sub>, assim como propriedades magnéticas interessantes [19], tornando-se uma boa alternativa para estudo e desenvolvimento, buscando-se a substituição de compostos à base de Co.

Uma outra classe de ímãs à base de TR, de grande interesse comercial, são os ímãs Nd-Fe-B. Em junho de 1983 foi anunciado pela Sumitomo Special Metals do

Japão o desenvolvimento desses ímãs, que na fase inicial de desenvolvimento já alcançaram valores de  $(BH)_{\text{máx}}$  de  $280 \text{ kJ/m}^3$  [20]. Estes ímãs são obtidos por fusão e redução calciotérmica [21].

Os ímãs à base de Sm-Co apresentam densidades de energia de até  $240 \text{ kJ/m}^3$ , enquanto que aqueles à base de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  apresentam valores de até  $400 \text{ kJ/m}^3$ . Além desta vantagem, os ímãs de Nd-Fe-B, têm custo inferior aos de  $\text{SmCo}_5$ . No entanto, sua má estabilidade térmica e baixa resistência à corrosão dificultam uma aplicação mais universal do  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  [22,23]. A temperatura de Curie, para a fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , é de  $315 \text{ C}$ , enquanto que para  $\text{SmCo}_5$  e  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ , é de  $727$  e  $920 \text{ C}$  respectivamente.

### 2.2.2 Ímãs $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$

A descoberta das excelentes propriedades do  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  em 1983 inspirou estudos visando o desenvolvimento de outros compostos TR-Fe.

A temperatura de Curie da maioria das ligas TR-MT situa-se abaixo da do próprio MT. Isto é provocado pela redução das propriedades magnéticas relativa aos MT [19], a qual é causada por uma distância menor entre os átomos dos MT na fase TR-MT do que no metal de transição puro. Este efeito é fortemente pronunciado nas fases  $\text{TR}_2\text{Fe}_{17}$ , que possuem temperatura de Curie em torno de  $100 \text{ C}$ . Além disso, estas fases não são adequadas para aplicação como ímã permanente, pois possuem anisotropia planar.

Por outro lado, estas fases são ricas em ferro e, por isso, interessantes devido ao baixo custo da matéria prima. Sob este ponto de vista, iniciaram-se no final dos

anos oitenta diversos trabalhos que visavam, através da introdução de elementos adicionais, conseguir boas propriedades magnéticas com a fase  $\text{TR}_2\text{Fe}_{17}$  [19].

No início dos anos 90, os frutos desse esforço científico começaram a surgir, de modo que, entre as diversas novas fases candidatas para o desenvolvimento de materiais magnéticos, a-liga  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  aparece como uma das mais promissoras.

Esta nova fase, contendo samário, ferro e nitrogênio, foi desenvolvida em 1990 por Coey e Sun [24], sendo obtida através da introdução de nitrogênio intersticial. O método para preparação do  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  consiste em introduzir átomos de nitrogênio no  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  por reação gás-sólido a volume constante (que daqui por diante será chamado método convencional) na faixa de temperatura de 350 – 550 C em atmosfera de nitrogênio molecular  $\text{N}_2$  ou amônia  $\text{NH}_3$ .

A nitretação do  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  influencia as propriedades magnéticas de duas maneiras distintas [25,26]:

- (i) A expansão volumétrica da célula unitária por átomos intersticiais leva a um importante aumento na temperatura de Curie, em função de mudanças nas interações interatômicas. As interações entre átomos de Fe mais que dobram de intensidade, enquanto que as interações Sm-Fe são levemente enfraquecidas no composto intersticial. Os valores das interações entre os átomos de Fe são fortalecidos pelo aumento das distâncias interatômicas Fe-Fe.
- (ii) O surgimento de uma forte anisotropia magnética uniaxial é efeito do forte campo elétrico cristalino que se origina devido ao posicionamento especial dos átomos de nitrogênio em relação aos átomos de terras raras, mudando a direção de fácil magnetização do plano basal para o eixo "C".

A estrutura cristalina correspondente ao composto intersticial  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  é apresentada na figura 2.10.

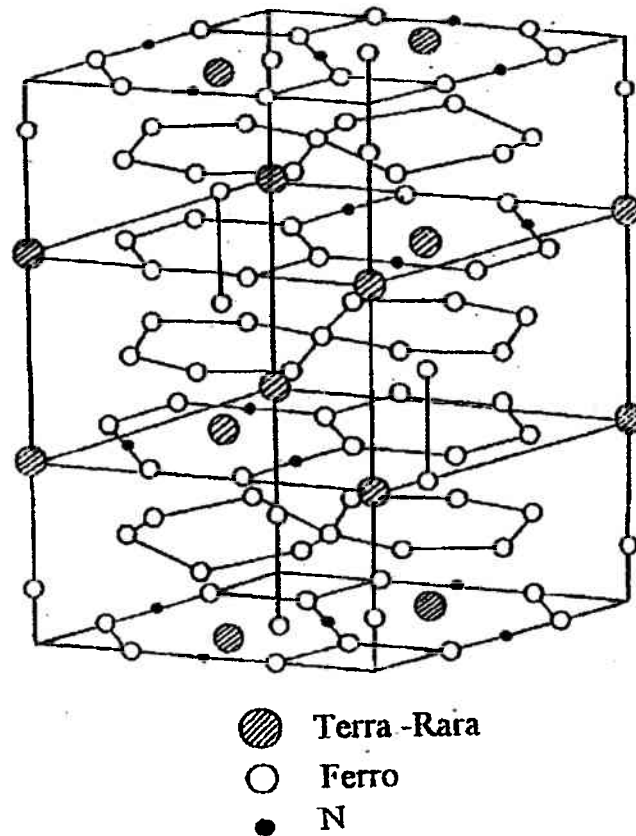


Figura 2.10 – Célula unitária  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ . Redesenhado de Coey e Sun [24].

A liga  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  tem propriedades intrínsecas comparáveis ou superiores a liga  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , como pode ser visto na tabela 2.

Tabela 2 – Propriedades intrínsecas de alguns compostos,  $T_c$  – Temperatura de Curie,  $J_s$  – Polarização de saturação,  $\mu_0 H_A$  - campo anisotrópico x constante de permeabilidade do vácuo [26].

Composto	$T_c$ (C)	$J_s$ (T)	$\mu_0 H_A$ (T)
$Nd_2Fe_{14}B$	315	1.6	9
$Sm_2Fe_{17}$	115	1.05	Planar
$Sm_2Fe_{17}H_2$	253	1.35	-
$Sm_2Fe_{17}C$	290	1.2	6
$Sm_2Fe_{17}C_3$	395	1.45	16
$Sm_2Fe_{17}N_3$	475	1.55	22
$Sm_2Fe_{15}Ga_2C_2$	362	1.05	13
$Sm_2Fe_{14}Ga_3C_2$	356	0.95	9

Com a obtenção de boas propriedades intrínsecas com o  $Sm_2Fe_{17}N_3$ , o passo seguinte é o desenvolvimento e o aprimoramento de técnicas de processamento para obtenção de ímãs de alta performance.

A seguir faremos uma breve descrição de alguns fenômenos e fatores críticos, que devem ser considerados para produção do  $Sm_2Fe_{17}N_x$ : mecanismos de nitretação, morfologia das partículas, estabilidade térmica e processos de produção.

### **Mecanismo de nitretação**

Como vimos , a nitretação do  $Sm_2Fe_{17}$  produz melhora significativa de suas propriedades magnéticas, sendo, portanto, relevante o entendimento dos mecanismos



atuantes neste procedimento, caso se deseje uma melhora dos processos de nitretação já estabelecidos.

Na figura 2.11, temos uma representação bidimensional simplificada do processo de modificação intersticial por reação gás/sólido do  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  proposta por Skomski [12]. Considerando-se que a difusão ocorrerá apenas com o nitrogênio atômico, podemos dividir a nitretação em duas etapas. Na etapa A, as moléculas de  $\text{N}_2$  aproximam-se da superfície, dissociando-se em seguida. Na etapa B, o nitrogênio atômico disponível na superfície, encontrando condições favoráveis, difunde-se na rede do  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ .

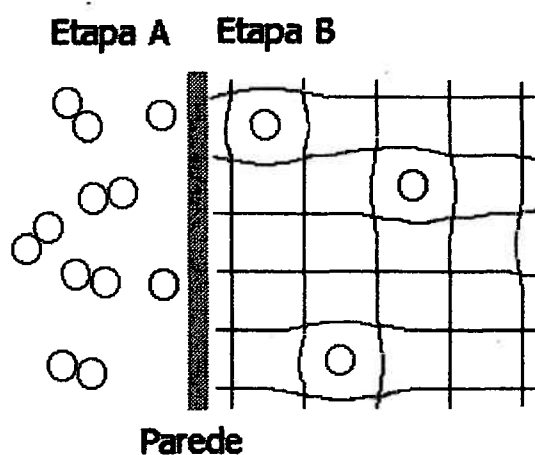
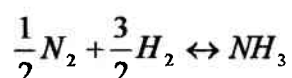


Figura 2.11 – Ilustração propondo o processo de modificação intersticial por reação gás-sólido para o  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  [12] .

Inicialmente, vamos tratar dos fenômenos envolvidos no processo de dissociação da molécula de nitrogênio ( etapa A, figura 2.11 ). Para tanto, tomaremos como exemplo a síntese da amônia , amplamente discutida na literatura, devido a seu grande interesse industrial.

O  $N_2$  é uma molécula com ligação tripla, sendo sua energia de dissociação de 945 kJ/mol. O caráter inerte do  $N_2$  é resultado de fatores cinéticos, visto que reage lentamente com muitos reagentes. A formação de amônia a partir do  $N_2$  e  $H_2$  é uma reação que pode servir como ilustração do caráter inerte do  $N_2$  [27] pois, em temperatura ambiente ( $\approx 25\text{ C}$ ), a mistura de  $H_2$  e  $N_2$  deveria ser favorável à síntese da amônia  $NH_3$ , conforme reação:



Entretanto, a reação é extremamente lenta e não se observa a formação de amônia quando o  $N_2$  e o  $H_2$  são misturados à temperatura ambiente, sendo necessárias temperaturas elevadas e utilização de catalizadores que contenham determinados metais, entre eles o ferro, para que a velocidade de reação entre  $N_2$  e  $H_2$  seja suficientemente alta, viabilizando a síntese da amônia [27].

Então, como destacado para a síntese da amônia, alguns metais podem ser usados como catalizadores, em reações que envolvam dissociação de gases. Na tabela 3, os metais foram agrupados de acordo com sua habilidade de adsorver gases em sua superfície. A utilidade desta tabela pode ser ilustrada do seguinte modo: o nitrogênio é apenas adsorvido por elementos do grupo A, então os possíveis elementos usados na síntese da amônia ficam restritos a este grupo, como o Fe, por exemplo.

Tabela 3 – Classificação dos metais de acordo com suas habilidades para adsorção química [28]

Grupos	Metais	Gases						
		O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
A	Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe	+	+	+	+	+	+	+
B <sub>1</sub>	Ni, Co	+	+	+	+	+	+	-
B <sub>2</sub>	Rh, Pb, Pt, Ir	+	+	+	+	+	-	-
C e D	Al, Mn, Cu, Au, K	+	+	+	+	-	-	-
E	Mg, Ag, Zn, Cd, In, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi	+	-	-	-	-	-	-

+ significa que ocorre forte adsorção química.

- significa que não ocorre ou é fracamente observada a adsorção química

Estabelecido que algumas superfícies metálicas podem ajudar na adsorção de determinadas moléculas de gás, um passo importante é o entendimento de como ocorre a interação da molécula com a superfície, levando à dissociação.

A superfície das partículas do Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> funciona como uma espécie de “catalizador”, dissociando a molécula de N<sub>2</sub> e aumentando a quantidade de nitrogênio atômico disponível para o processo de nitretação.

Na figura 2.12 temos três gráficos representativos dos possíveis tipos de interação que podem ocorrer num processo de adsorção de uma molécula de gás numa superfície metálica [29]. Neles, temos o comportamento qualitativo da energia potencial de adsorção da molécula em função de sua aproximação da superfície metálica.

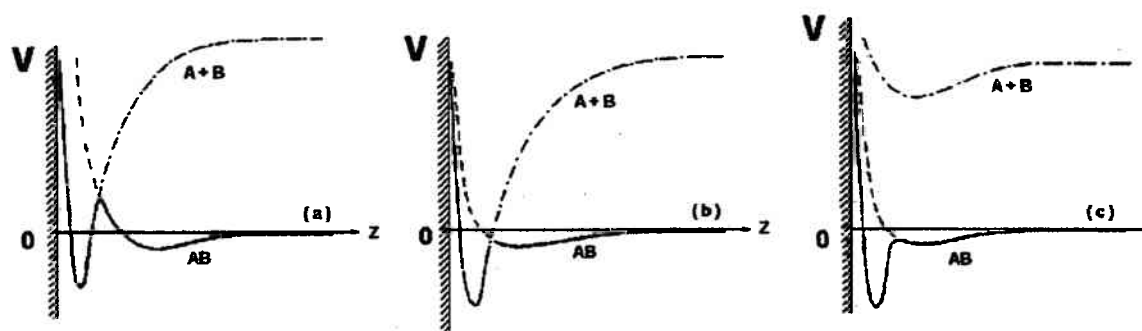


Figura 2.12 – Diagrama esquemático de energia potencial de adsorção de uma molécula em função de sua aproximação de uma superfície metálica. (a) adsorção física, (b) adsorção química, (c) adsorção química molecular.

As linhas horizontais na figura 2.12, eixo “z” dos gráficos (a), (b) e (c) é a linha de energia potencial (V) zero. A linha vertical da esquerda representa a superfície metálica e o eixo da energia potencial (V). As interações da molécula com a superfície podem resultar na adsorção física ou na adsorção química, em função da afinidade entre molécula e superfície, assim como da disponibilidade de energia.

A adsorção física ocorre quando a molécula do gás aproxima-se da superfície em temperaturas baixas (temperatura insuficiente para promover reações químicas ou forte agitação térmica), pois neste tipo de interação temos apenas a ação de forças do tipo Van der Waals. Na adsorção física as moléculas mantêm sua integridade. Uma maior aproximação de uma molécula fisicamente adsorvida da superfície poderá levar à sua adsorção química.

Na adsorção química existe interação química entre a molécula de gás e a superfície metálica. Quando a superfície metálica tem afinidade química pela molécula e não pelos elementos individuais, não ocorre dissociação da molécula, e chamamos este tipo particular de adsorção química de adsorção química molecular.

O estado da molécula adsorvida dependerá da competição entre as curvas de energia potencial e seus pontos de cruzamento. Na figura 2.12 a curva " AB " representa a energia potencial para o processo de adsorção física e a curva " A + B " para o processo de adsorção química com dissociação da molécula. ( A e B são os elementos que constituem a molécula ). A linha cheia, nos três gráficos da figura 2.12, representa a energia potencial resultante efetivamente assumida pelo gás durante sua aproximação da superfície. A adsorção física ocorrerá se o cruzamento entre as curvas de energia potencial "AB" e "A + B" ocorrer acima do zero da energia ( figura 2.12 a ). A adsorção química ocorre quando o cruzamento das curvas "AB" e "A + B" acontece abaixo do zero da energia ( figura 2.12b ). Na adsorção química molecular a molécula passa diretamente para o estado químico adsorvido, sem que tenha ocorrido a dissociação da molécula, não havendo cruzamento entre as curvas de energia potencial "AB" e "A + B" ( figura 2.12 c ).

O sucesso de nosso trabalho, nitretação do  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ , está relacionado à eficiência do processo de adsorção química com dissociação molecular, pois necessitamos da quebra da molécula do gás.

Para que os átomos de nitrogênio disponíveis na superfície possam formar uma camada de  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  em nossa amostra, é necessário que tenhamos condições favoráveis ao processo de difusão. Estamos agora em condições de tratar da etapa B do mecanismo de nitretação, proposto na figura 2.11.

A existência de um gradiente de concentração de átomos num sólido poderá provocar uma movimentação atômica buscando uma distribuição mais uniforme desses átomos.

A primeira lei de Fick procura relacionar o fluxo de átomos com os fatores que governam os mecanismos de difusão no estado sólido [30,31]. Ela estabelece que, existindo um gradiente de concentração de um componente ao longo de uma dada direção, surgirá um fluxo de matéria dirigido da maior para menor concentração.

#### 1ª Lei de Fick

$$\vec{J} = -D \nabla C$$

J = Fluxo líquido de átomos

D = Coeficiente de difusão

C = Concentração volumétrica

O coeficiente de difusão D varia com a temperatura, sendo esta dependência dada pela Lei de Arrhenius [32,33].

$$D = D_0 \exp(-E_a/kT),$$

onde  $D_0$  é uma constante que inclui vários fatores que são essencialmente independentes da temperatura,  $E_a$  é a energia de ativação para os movimentos atômicos de difusão,  $k$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura.

Logo, com base na 1ª Lei de Fick, considerando que existe um forte gradiente de concentração de átomos de nitrogênio entre a superfície e o interior das partículas, necessita-se apenas da elevação de temperatura para o início do processo de difusão.

Os não-metais são mais eletronegativos que os metais. O nitrogênio tem a tendência a ganhar 3 elétrons e completar o subnível “p” da camada “L”. Como nas ligações metálicas o retículo é formado por íons positivos imersos em uma nuvem de elétrons, podemos imaginar que a diferença de eletronegatividade dos átomos de nitrogênio em relação aos átomos Fe e de Sm favorece a afinidade do nitrogênio pela liga. O equilíbrio de cargas dos átomos de nitrogênio que formam o  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  é semelhante ao adquirido pela estrutura estável obtida com o preenchimento da camada eletrônica incompleta dos átomos. Este entendimento a respeito da afinidade do N pelo  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  está de acordo com colocações de outros pesquisadores, como R. Skomski [34].

Cristodoulou [35] propôs um mecanismo de nitretação, figura 2.13 com base em interpretações de resultados experimentais. Para facilitar o entendimento do mecanismo de nitretação foi considerado um monocristal de  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ , livre de defeitos e com geometria esférica.

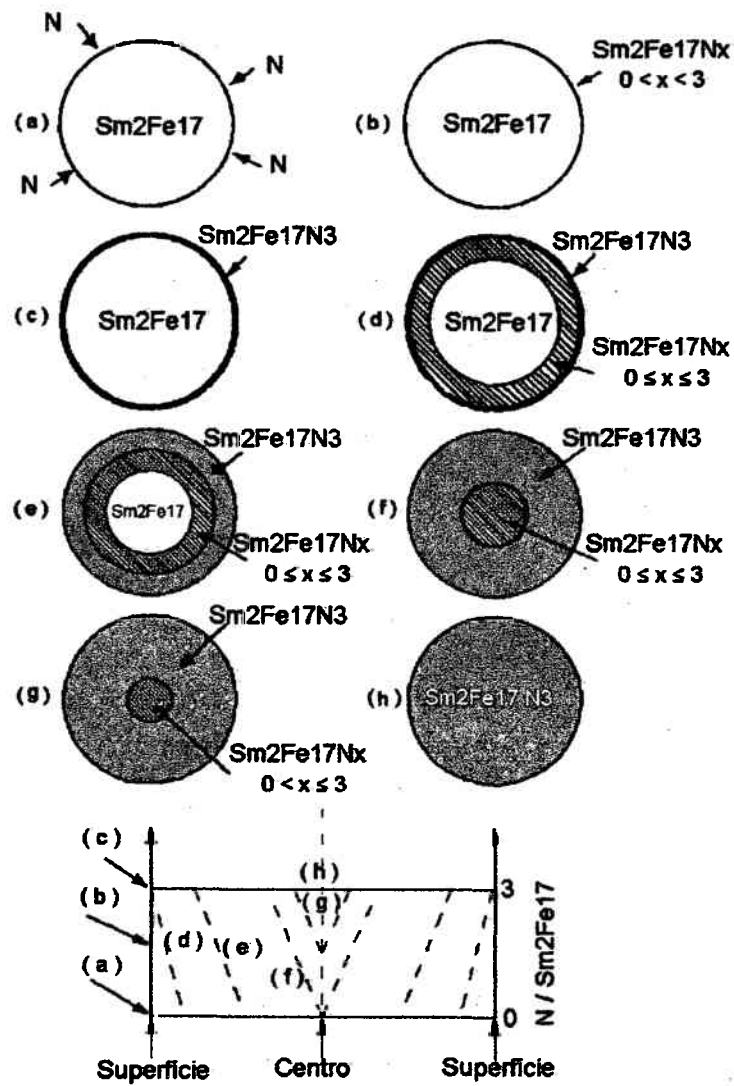


Figura 2.13 - Os vários estágios do processo de nitretação idealizado, assumindo-se o grão de  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  livre de defeitos e com geometria esférica [35].



♦ Cristodoulou [35] divide o mecanismo de nitretação basicamente em 7 etapas básicas:

1. Dissociação da molécula de  $N_2$  na superfície do grão do  $Sm_2Fe_{17}$  ( Fig. 2.13 (a) ), em torno de 250 C, de acordo com a reação  $N_2 \rightarrow 2 N$ .
2. Em temperaturas baixas ( 250 – 350C ) o nitrogênio é adsorvido na superfície do grão, assumindo a composição  $Sm_2Fe_{17}N_x$  com  $X < 3$ , ( Fig. 2.13 (b) ).
3. Com o aumento da temperatura, a superfície torna-se saturada de átomos de N e o  $Sm_2Fe_{17}N_3$  é formado ( Fig. 2.13 (c) ).
4. Mantida constante uma concentração de nitrogênio na superfície de  $3N/Sm_2Fe_{17}$ , os átomos de nitrogênio iniciam uma difusão lenta, criando uma fina camada difundente, onde a concentração varia de  $Sm_2Fe_{17}N_3$  na superfície para  $Sm_2Fe_{17}$  no fim da camada ( Fig. 2.13 ( d ) ).
5. A camada difundente (formada pelo  $Sm_2Fe_{17}N_x$ ) move-se lentamente em direção ao centro, crescendo a casca de  $Sm_2Fe_{17}N_3$  e encolhendo o núcleo de  $Sm_2Fe_{17}$  ( Fig. 2.13 (e) ).
6. Com o tempo, a camada de difundente poderá alcançar o centro do grão ( Fig. 2.13 (f) ).
7. Com a redução da camada difundente, devido ao avanço da camada de  $Sm_2Fe_{17}N_3$  em direção ao centro, a composição do centro do grão vai gradualmente aumentando seu conteúdo de nitrogênio ( Fig. 2.13 (g) ), e eventualmente torna-se  $Sm_2Fe_{17}N_3$ .

Para uma boa eficiência do processo de nitretação é necessário o suprimento contínuo de nitrogênio na superfície do grão, de modo que seja mantida constante a concentração de  $3\text{N}/\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  na superfície. A formação do composto intersticial  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  é metaestável e ocorre preferencialmente em relação ao  $\text{SmN}$ . Este último composto precisa de uma energia de ativação superior para que ocorra a reação química que leva à sua formação.

A baixa difusividade do nitrogênio no  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  é atribuída à forte interação entre ele e seus vizinhos mais próximos, especialmente os átomos de Sm. Deste modo, para que ocorra a migração é necessário que sejam superadas altas barreiras de energia [35]. O nitrogênio ocupa quase que exclusivamente os sítios 9e da rede do  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  [12], e durante a difusão os átomos de nitrogênio movimentam-se por saltos do sítio 9e para o sítio 18g (posição termodinamicamente instável) e em seguida para novo sítio 9e [36].

Segundo Cristodoulou [36] o processo de difusão é anisotrópico. Pois o coeficiente de difusão ao longo do plano basal  $D_{xx} = D_{0x} \exp(-E_{a0x}/kT)$  e ao longo do eixo "c",  $D_{zz} = D_{0z} \exp(-E_{a0z}/kT)$  são diferentes, sendo a razão entre eles igual a  $5/8(a/c)^2$ , onde "a" e "c" são parâmetros de rede do  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  ( $a = 8,549 \text{ \AA}$ ,  $c = 12,441 \text{ \AA}$ ). Substituindo os valores de "a" e "c" na equação da razão  $D_{xx}/D_{zz}$ , temos que a razão é aproximadamente 0,3, ou seja, a difusão é mais significativa na direção do eixo "c".

O mapeamento do processo de difusão pode ser feito por microscopia ótica, utilizando-se as técnicas de Bitter ou Kerr, que serão discutidas no capítulo III.

A elevação da temperatura pode aumentar a energia de agitação térmica do  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ . Sendo ela uma liga intersticial metaestável, havendo energia suficiente de modo a permitir a ativação das reações químicas, seus constituintes passarão às suas configurações estáveis, ou seja,  $\text{SmN}$ ,  $\text{Fe} - \alpha$  e  $\text{Fe}_4\text{N}$  [ 35].

Segundo Cristodoulou [35], do ponto de vista teórico, a concentração máxima de nitrogênio permitida, mantendo-se a integridade do  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  é  $3\text{N}/\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ . Caso ocorra decomposição da liga em  $\text{SmN}$ ,  $\text{Fe} - \alpha$  e  $\text{Fe}_4\text{N}$ , a concentração de nitrogênio no material pode alcançar até 6.25% ( % atômico ).

#### ♦ ***Influência da morfologia das partículas na nitretação do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$***

O composto  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  é produzido usualmente a partir da liga  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  pulverizada, sendo importante o conhecimento do efeito do tamanho de partículas para o processo de nitretação. Na literatura, é muito discutida a influência do tamanho de partículas na difusão do nitrogênio, como mecanismo de endurecimento magnético , assim como a relação tamanho de partícula/oxidação. [37,38,39].

Segundo Uchida et al [32], a redução do tamanho de partículas favorece a difusão, reduzindo o tempo de processamento, devido a influência do tamanho no coeficiente de difusão D.

Wendhausen et al [40,41] estudaram o efeito da redução do tamanho de partícula para a coercividade e para a quantidade de oxigênio presente no  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ , utilizando um moinho de bolas. Na figura 2.14 podemos ver que ocorre uma forte agregação de oxigênio na amostra nas primeiras 10 h de moagem, em função da

maior superfície específica. Após este tempo apenas pequenas mudanças são observadas. A estabilização do percentual de oxigênio agregado à liga a partir das 10 h de moagem deve estar relacionada com o efeito de aglomeração das partículas. Segundo Kobayashi et al [42] a quantidade de oxigênio adsorvida pode aumentar até em torno de 5 % com o aumento da área superficial, sendo a região oxidada confinada na superfície da partícula.

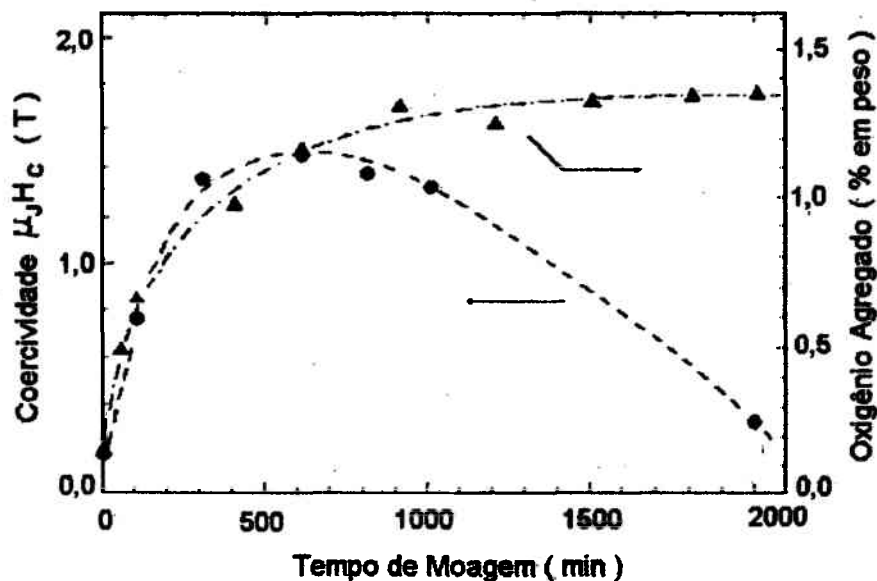


Figura 2.14 – Coercividade e quantidade de oxigênio absorvida x tempo de moagem para a liga  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  [40].

A coercividade é muito sensível ao tempo de moagem, como pode ser visto na figura 2.14. Neste caso específico, o ponto de máximo é atingido para 10 h de moagem, após o qual ocorre decréscimo acentuado.

A melhora da coercividade com o tempo de moagem (nas primeiras 10 h) ocorre em função da fragmentação das partículas grandes. Deste modo, os centros de nucleação presentes nas partículas, como Fe -  $\alpha$ , podem ser isolados, confinando seus efeitos a pequenas frações do volume. Além das mudanças no tamanho e na superfície específica das partículas, a moagem pode produzir mudanças na composição das fases presentes, que também afetam a coercividade. Na figura 2.15 podemos verificar, para 10 h de moagem, a formação de linhas largas no difratograma de raios - x, possivelmente causadas por micro-tensões e pela redução do tamanho das partículas. Para 33 h os picos característicos da fase cristalina tendem a desaparecer, apresentando um comportamento característico de estruturas amorfas [40].

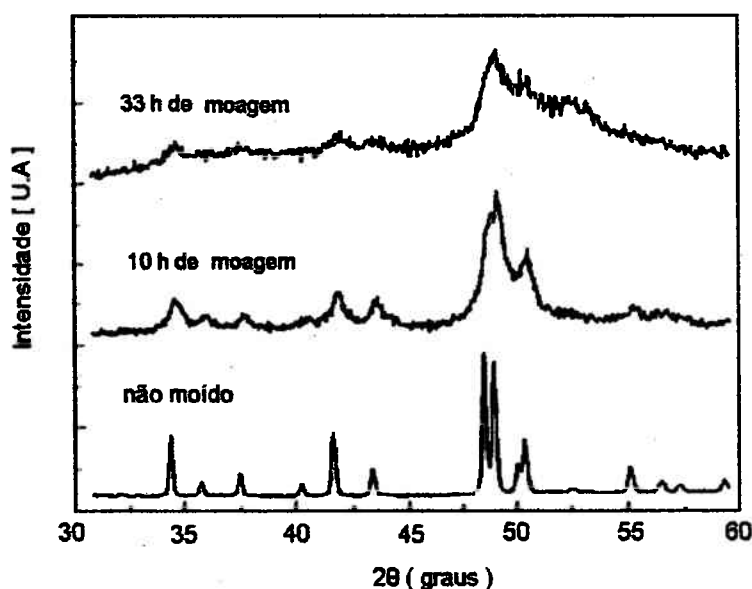


Figura 2.15 – Difratograma de raios-x da liga  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  em função do tempo de moagem [40].

Uma técnica auxiliar do processo de moagem mecânica, utilizada eficientemente na etapa inicial de fragmentação, é o processo HD (Hydrogenation – decomposition) . Este processo consiste basicamente na pulverização da liga, em função da expansão volumétrica da célula unitária, que ocorre devido a adsorção do hidrogênio intersticial. A utilização do processo HD permite a redução do tempo de moagem mecânica, diminuindo os efeitos de oxidação e decomposição do  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ .

Na figura 2.16, temos um gráfico TPA ( thermopiezic analyser ), que é uma ferramenta usualmente utilizada para caracterizar o comportamento da adsorção do hidrogênio por ligas metálicas TR-MT [43]. Nela, podemos observar o comportamento da pressão de hidrogênio e da derivada da pressão em função da temperatura. Analisando a curva, verificamos que ocorre inicialmente uma adsorção do hidrogênio intersticial aproximadamente a 200 C. Para temperaturas superiores a 270 C o hidrogênio intersticial é liberado pelo material [41]. Porém, segundo Cristodoulou et al [43], com a presença de fases ricas em Sm, como  $\text{SmFe}_3$ , um material com uma superfície limpa ( livre de oxidação e impurezas ) em uma atmosfera de hidrogênio pura, e na temperatura ambiente, a liga  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  poderá absorver em torno de até 5 átomos de hidrogênio por célula unitária, provocando uma forte e rápida fragmentação do material. Com o aumento da temperatura o hidrogênio é liberado da rede cristalina e em 250 C esta concentração é de apenas 2,5 átomos por célula unitária e a 500 C é aproximadamente zero.

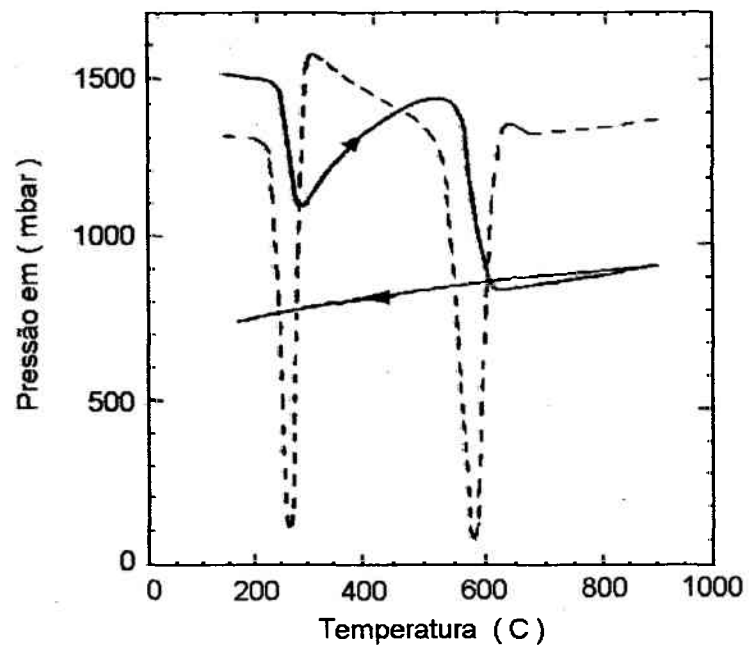


Figura 2.16 - Gráfico TPA para o  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  aquecido em atmosfera de  $\text{H}_2$ , na taxa de 10  $^\circ\text{C}/\text{min}$  ( $\rightarrow$ ) e subsequentemente resfriado ( $\leftarrow$ ) mostrando a dependência da temperatura com a pressão de hidrogênio (linha contínua) e a derivada  $dp/dt$  (linha tracejada) [43].

### ◆ Estabilidade térmica

A liga  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  é obtida através da fusão, em atmosfera controlada dos elementos constituintes, usando-se normalmente o gás argônio para a proteção, já que o samário possui alta afinidade por oxigênio. A figura 2.17 ilustra o diagrama de fases para os sistemas binário de Fe - Sm.

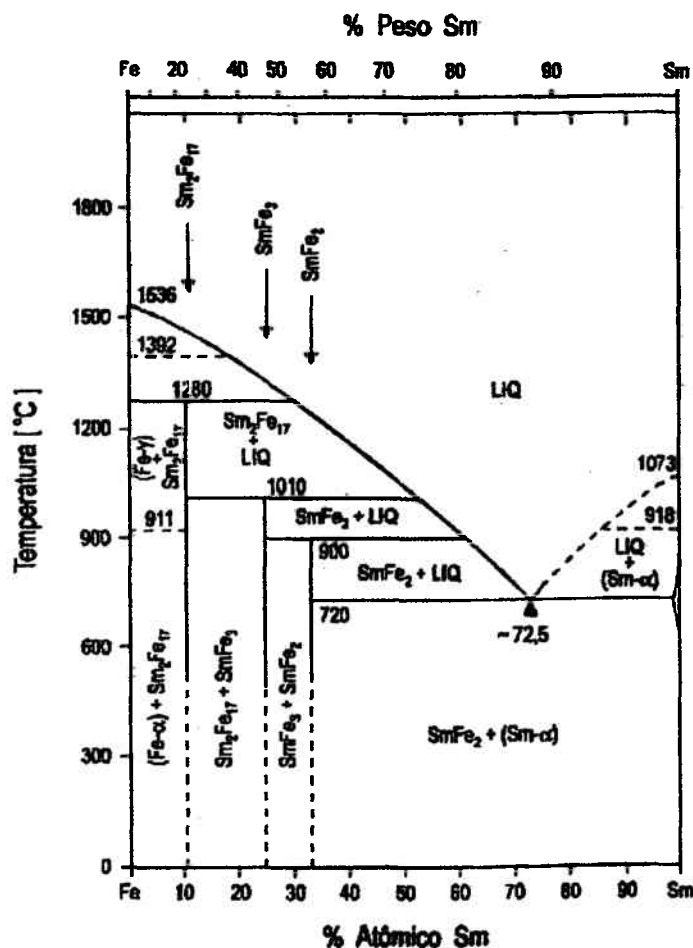


Figura 2.17 – Diagrama de Fases binário Fe-Sm redesenhado de Kubaschewski [44].



Como pode ser visto no diagrama de fases do Sm-Fe, o  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  é produzido por uma reação peritética do líquido e Fe. Nos processos de solidificação usuais, esta reação não ocorre em equilíbrio termodinâmico, resultando em uma microestrutura bruta de solidificação composta basicamente de quatro fases ( $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ ,  $\text{SmFe}_2$ ,  $\text{SmFe}_3$  e Fe -  $\alpha$ ), oriundas da fusão não congruente dos elementos constituintes. Durante a produção do  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ , para compensar as perdas do Sm devido à sua alta volatilidade, adiciona-se na liga um excesso de Sm. As fases ricas em samário podem ser reduzidas submetendo-se o material a uma homogeneização subsequente, ou seja, a um recozimento em tubo selado sob vácuo e por longo tempo ( ~72 horas ) em temperaturas elevadas (~1000 C)[45,46]. Na prática esta técnica é anti-econômica e favorece a volatilização do Sm. Em escala comercial o tempo de recozimento é reduzido e a liga permanecerá com frações residuais das fases ricas em Sm e Fe -  $\alpha$ .

As fases  $\text{SmFe}_3$  e  $\text{SmFe}_2$ , quando aquecidas em atmosfera de nitrogênio na faixa de temperatura entre 300 a 500 C, decompõem-se diretamente em SmN e Fe -  $\alpha$ .

Na figura 2.18 podemos ver uma análise por DSC (differential-scanning-calorimeter) de uma amostra  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  nitretada convencionalmente por Wendhausen [46]. Ela foi realizada com três diferentes taxas de aquecimento, 5, 10 e 20 C/min. Os picos exotérmicos da reação de decomposição da fase em SmN e Fe -  $\alpha$ , encontram-se em torno de 780 C, e aumentam de largura à medida que vai crescendo a taxa de aquecimento. Os pequenos picos endotérmicos por volta de 470 C, são representativos da temperatura de Curie.

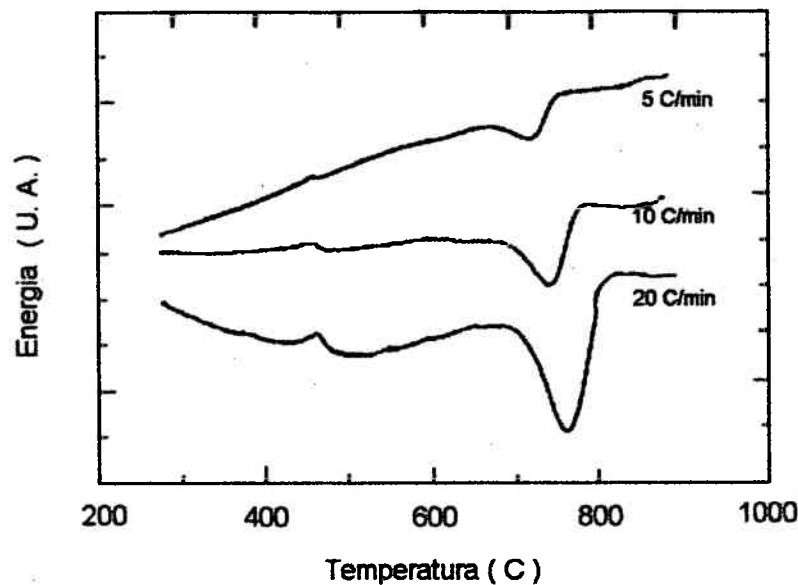


Figura 2.18 – DSC da fase  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  [47]

A temperatura de decomposição, definida pelo começo do pico exotérmico pode ser ainda menor que as apresentadas na figura 2.18, caso as ligas  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  possuam menor quantidade de nitrogênio intersticial ( $x < 3\%$ ). Segundo Katter et al [48], a temperatura de decomposição para ligas com concentrações de nitrogênio menores que 1 % pode chegar a 560 °C.

Como já tratado anteriormente, a elevação da temperatura acima de certos valores provoca a decomposição da liga, sendo o raio - x uma das técnicas mais usadas para fazer este acompanhamento. Wandhausen [47] examinou também por difração de raios - x o comportamento da fase  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  em função do aumento de temperatura, ( figura 2.19 ). Analisando os gráficos da figura 2.19, nele podemos observar que, para temperaturas superiores a 700 °C, tem-se um forte aumento de

intensidade do pico representativo do Fe -  $\alpha$ , e redução de intensidade dos picos do  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ , indicando a decomposição da liga em SmN e Fe -  $\alpha$ .

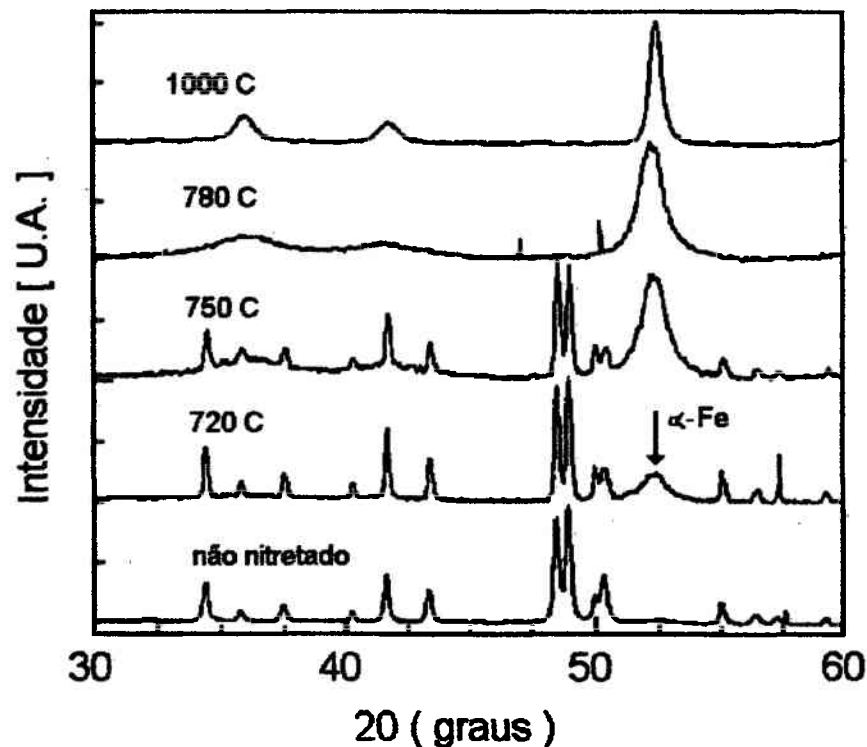


Figura 2.19 – Difrátogramas de raios - x (radiação de cobalto ) de amostras de  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  expostas a temperatura máximas de 720,750,780 e 1000 C [47].

#### ◆ **Processos de Produção**

Os processos de produção de pós magnéticos duros confundem-se com as próprias técnicas de fabricação de ímãs. Kobayashi [49] divide a preparação de ímãs  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  nos seguintes passos : (A) preparação da liga  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ , (B) pulverização, (C) nitretação e (D) produção dos ímãs.

Abaixo listamos alguns métodos alternativos e condições experimentais que podem ser usados em cada um dos passos, segundo Kobayashy [49].

(A) Preparação da liga  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$

- Fusão a arco
- Fusão por indução
- Solidificação rápida
- HDDR (hydrogenation decomposition desorption recombination)
- Síntese Mecânica

(B) Pulverização

- HD (Hydrogen Decomposition)
- Método úmido (Ex: ,moinhos de bolas)
- Método seco (Ex: "Jet milling")

(C) Nitretação (atmosfera)

- Gás  $\text{N}_2$  (1 BAR)
- Gás  $\text{N}_2$  (alta pressão)
- Mistura Gasosa  $\text{N}_2 + \text{H}_2$
- Pré-tratamento em  $\text{H}_2 + \text{gás N}_2$
- Gás  $\text{NH}_3$
- Mistura gasosa  $\text{NH}_3 - \text{H}_2$

(D) Obtenção de ímãs

- "Metal Bonding"
- "Resin Bonding" (compressão em molde e injeção em molde)

A descrição de todas as técnicas citadas acima foge ao escopo deste trabalho. Porém, é facilmente encontrada em bibliografia especializada [11,49] .

## 2.3 Nitretação por Plasma em Pós-Descarga

Neste trabalho utilizamos a nitretação por plasma como técnica alternativa à nitretação convencional (nitretação gás-sólido a volume constante). Estudos foram feitos procurando otimizar as variáveis macroscópicas do plasma, objetivando comparar sua eficiência com a nitretação convencional e por fluxo.

Faremos a seguir uma breve descrição sobre alguns conceitos básicos, relacionados ao plasma, enfatizando o processo de pós-descarga. Um estudo teórico mais aprofundado pode ser encontrado em obras de Física do Plasma [50,51] e em dissertações e teses já defendida na UFSC, na área de plasma, como, por exemplo, nas referências [52,53,54].

### 2.3.1 O Plasma

Descargas elétricas em nitrogênio a baixa pressão (gás rarefeito), com controle da atmosfera e fluxo gasoso, têm sido largamente usadas em reatores industriais para nitretação de superfícies metálicas, buscando-se melhorar propriedades superficiais importantes, como: resistência à corrosão, ao desgaste e à fadiga. O sucesso da nitretação por plasma é atribuído à formação de um meio rico em radicais quimicamente ativos, resultantes de colisões elétron – molécula [ 55, 56].

A utilização do plasma no processamento de materiais tem crescido rapidamente nos últimos anos devido ao melhor conhecimento dos fenômenos envolvidos e das exigências impostas pelo desenvolvimento tecnológico. Estudos têm sido feitos buscando a viabilização do plasma como técnica alternativa a processos de fabricação

tradicionais , em algumas aplicações específicas, como, por exemplo, na cementação e na sinterização [57,58,59]

Para nossa finalidade, vamos dividir a descarga elétrica a baixa pressão em duas regiões distintas: região da descarga (ou plasma) constituída por elétrons, íons e radicais ativos e a pós-descarga, onde a presença de íons e elétrons é desprezível, porém é marcante a concentração de radicais ativos de longo tempo de vida [ 50 ] .

A pós-descarga é na realidade a região posterior à descarga onde, devido ao fluxo de gás, as espécies de longo tempo de vida ainda estão presentes em altas densidades . Numa pós-descarga de nitrogênio estão presentes os seguintes radicais: N,  $N_2(\chi, \nu)$ ,  $N_2(a')$ ,  $N_2(A)$ . A densidade de N na pós-descarga varia em torno de 1 % do  $N_2$  e a densidade de  $N_2(A)$  varia em torno de 0,01% do  $N_2$  [60].

### 2.3.2 Descargas Elétricas de Corrente Contínua

Ao se aplicar uma determinada tensão entre dois eletrodos colocados num recipiente contendo gás a baixa pressão, ocorre a formação de uma descarga elétrica. Os reatores industriais trabalham principalmente com descargas de corrente contínua [61,62], usando a amostra como cátodo. A eficiência do processo dependerá da mistura de gases utilizada e da ativação das reações desejadas pela ação dos elétrons de alta energia. A temperatura da amostra é obtida em função da potência utilizada no reator e da pressão do gás utilizado. Porém, devido às características da descarga em corrente contínua, sua aplicação pode ser limitada e, em casos particulares, apresenta desvantagens, tais como:

- Bombardeamento iônico da amostra. Amostras metaestáveis podem se decompor.
- Ocorrência de arcos devido a impurezas advindas da própria superfície tratada em decorrência do bombardeamento iônico.
- Contaminação da amostra com material oriundo do eletrodo.

Estes inconvenientes podem ser reduzidos com a utilização de outros tipos de descargas, tais como: descarga RF ou descarga gerada por microondas ( frequências superiores a  $3 \times 10^2$  MHz ) [63]

### **2.3.3 Descarga Gerada por Microondas**

Em nosso trabalho, por questões já colocadas na revisão da literatura sobre materiais magnéticos e das próprias características dos processos de difusão, somos levados a trabalhar com pós muito finos, com tamanhos de partículas abaixo do 50  $\mu\text{m}$ . Este pequeno tamanho de partícula, associado à presença do Sm, torna o material processado especialmente reativo.

Estas dificuldades nos levaram à escolha da nitretação por plasma em pós-descarga utilizando microondas, pois, neste sistema, não temos eletrodos em contato com o plasma evitando problemas de contaminação. Além disso, pelo fato de não haver bombardeamento iônico sobre a amostra, evitaremos o risco de decomposição e o surgimento de altas tensões superficiais. Por outro lado, esta técnica de nitretação



nos permite fazer aquecimento da amostra independente da potência fornecida ao plasma [64].

A transferência de energia para o plasma é feita usando uma cavidade ressonante. Na figura 2.20 podemos ver um desenho esquemático da cavidade ressonante utilizada em nosso trabalho. Ela foi desenvolvida pelos pesquisadores Ábio V. A Pinto e Ted R. Taylor do LABMAT/Departamento de Física - UFSC, especialmente para este trabalho. Trata-se de uma cavidade de concepção inovadora e de baixo custo, utilizando um magnetron (mesmo modelo dos utilizados em fornos de microondas doméstico) como fonte de microondas [65]. Para se ter maiores detalhes sobre o projeto consultar anexo I.

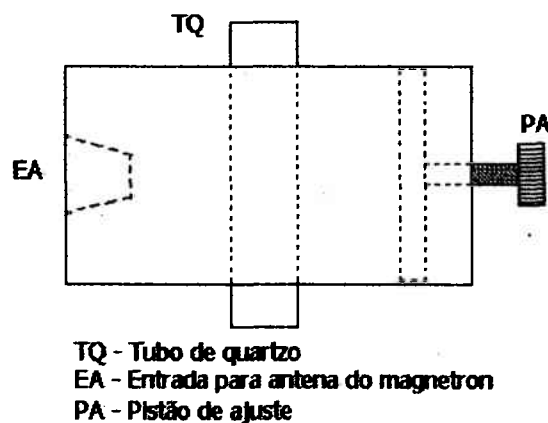


Figura 2.20 – Desenho esquemático da cavidade ressonante utilizada para geração do plasma.

Em frequências de microondas o efeito do campo magnético sobre os íons é desprezível, se comparado com o efeito deste sobre os elétrons. Tal fato, é devido a massa dos íons ser maior que a dos elétrons [66].

A energia eletromagnética é transmitida aos elétrons do plasma pela ação do campo eletromagnético presente no interior da cavidade ressonante [67]. A energia cinética do elétron, obtida devido à oscilação do campo eletromagnético, é usualmente menor que a energia requerida para que elétron possa produzir a excitação ou ionização das moléculas do gás, no entanto, energia também é transferida aos elétrons por meio de colisões elásticas [66], de modo que os eles possam ganhar energia suficiente para produzir a excitação ou ionização das moléculas.

Quando os elétrons transferem sua energia em colisões elásticas e inelásticas com as partículas do plasma, eles voltam a um estado de baixa energia. Segundo Moisan e Pelletier [66] o mecanismo de ganho de energia pelos elétrons em uma descarga gerada por microondas é cíclico (veja ilustração esquemática na figura 2.21).

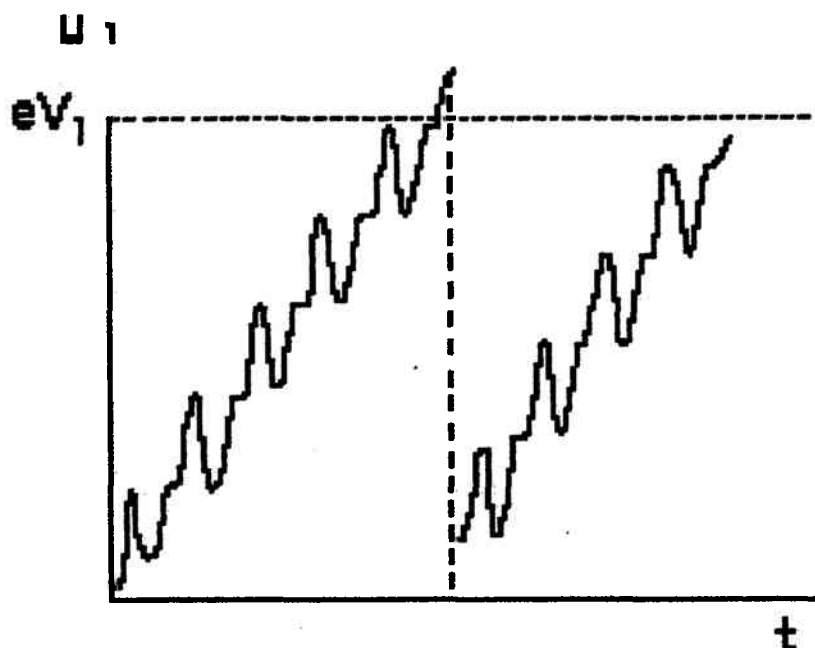


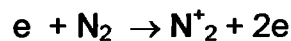
Figura 2.21 – Ilustração esquemática do mecanismo de ganho de energia por um elétron em campo eletromagnético de uma descarga de microondas devido à colisões elásticas com partículas pesadas [66].

### 2.3.4 Espécies Ativas em uma Pós-Descarga de $N_2$

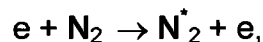
A chave para otimização de processamentos por plasma encontra-se no monitoramento de variáveis do processo, como temperatura, pressão e mistura gasosa, que levem à obtenção das espécies reativas desejadas de modo mais eficiente. É na região luminescente (plasma) que elétrons energéticos colidindo com moléculas do gás, podem causar ionização, dissociação ou excitação das moléculas. Essas reações servem para manter o próprio plasma e originar as espécies reativas. A título de

exemplo, citaremos as reações que mais ocorrem na região luminescente de um plasma de  $N_2$ .

**Ionização** – os elétrons mais energéticos, ao colidirem com as moléculas do gás, provocam a remoção de um elétron da molécula, produzindo um íon e dois elétrons.



**Excitação** – A excitação, assim como a ionização, é provocada pela colisão de um elétron com um átomo ou molécula. Porém, neste caso, a energia não é suficiente para ionizar o átomo ou molécula, provocando apenas um salto de um de seus elétrons para um nível mais alto de energia.

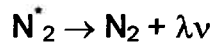


onde \* representa estados excitados.

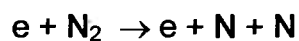
Como no caso da ionização, a excitação também requer um mínimo de energia necessária para ocorrer (potencial de excitação, que é variável para cada estado excitado) [50,54].

**Relaxação** – Um átomo ou molécula em um estado excitado tendem a retornar ao estado de menor energia ou ao seu estado fundamental. Quando o elétron volta para o nível de menor energia, parte de sua energia é emitida na forma de radiação

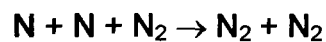
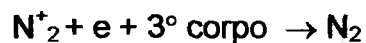
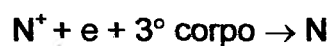
eletromagnética que, quando no espectro visível, esta emissão de fótons produz a emissão de luz característica da descarga.



**Dissociação** - Neste caso, um elétron energético quebra uma molécula. É uma reação de grande importância para os nossos propósitos, pois implica que teremos oferta de nitrogênio atômico, passando-se para uma atmosfera mais reativa, a qual acreditamos favorecer a nitretação.



**Recombinação** – É um processo inverso à ionização que, em função da conservação da quantidade de movimento e conservação da energia, necessita de três corpos para acontecer [ 50 ], geralmente ocorrendo nas paredes do reator.



### PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 3. Procedimento Experimental

O procedimento experimental adotado visou a comparação, através da análise de semelhanças e diferenças no comportamento das propriedades da liga  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ , quando submetida aos processos de nitretação por fluxo e por plasma, em relação à nitretação convencional.

Para tanto, as propriedades magnéticas e as mudanças microestruturais do  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  foram investigadas, buscando-se entender os principais fenômenos que regem os diferentes processos de nitretação estudados, utilizando-se as seguintes técnicas de caracterização: Magnetômetro de amostra vibrante (VSM), raio - x e metalografia (microscopia ótica e microscopia eletrônica). As variáveis de monitoramento analisadas foram: propriedades magnéticas ( polarização magnética na direção fácil  $J_f$  e na direção dura  $J_d$  ), variação de massa da amostra (  $\Delta m$  ), temperatura de Curie, efeito da moagem e as mudanças de posição do ângulo de difração dos picos principais ou de mais altas intensidades do  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ . As variáveis de controle dos processos foram: temperatura, tempo, pressão, fluxo e massa das amostras.

#### 3.1 Preparação do Pó da Liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$

Neste trabalho não temos como objetivo o estudo da produção da liga  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ , mas a investigação de processos de nitretação alternativos. Desta forma, utilizamos como matéria - prima para nossos ensaios um lingote de  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  produzido

comercialmente pela empresa alemã Metalurgie Nürnberg (cedido pelo Prof. Paulo A. P. Wendhasen).

Como mencionado no capítulo anterior, o tamanho de partículas é muito importante para o processo de nitretação. Considerando-se que o nitrogênio tem baixa velocidade de difusão no  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  em temperaturas moderadas, e que temperaturas altas provocam decomposição, necessita-se de partículas de pequeno tamanho, que permitam a completa nitretação em tempos aceitáveis. É importante lembrar que partículas muito pequenas aumentam a superfície livre, agregando mais oxigênio, o que pode prejudicar as propriedades da liga. Logo, uma solução de compromisso precisa ser encontrada.

Em nosso caso, após vários ensaios de nitretação com pós de diferentes tamanhos de partículas, verificamos que os melhores resultados eram obtidos para aqueles com tamanho de partículas  $< 38 \mu\text{m}$ . A opção por partículas de menor tamanho implicaria na existência de um sistema no qual todo processamento de moagem fosse feito em atmosfera controlada. Assim, seria reduzido o contato do pó com o  $\text{O}_2$  do ar durante a moagem, diminuindo a adsorção de oxigênio na superfície das partículas e consequentemente sua oxidação e decomposição. Antes da nitretação, o pó virgem era submetido às análises por raio - x e VSM, para fins de controle.

### ♦ **Moagem do Pó**

Técnicas de moagem são muito estudadas na metalurgia do pó [68]. A desintegração mecânica utilizando bolas duras é uma técnica clássica para a fabricação



de pós com materiais frágeis. Neste processo, a energia cinética das bolas do moinho é parcialmente transferida para o material, provocando a desintegração por fratura e propagação de trincas. Porém, a eficiência do processo de redução de tamanho por desintegração mecânica é geralmente muito baixa, somente em torno de 0,1 % da energia gasta no processo com o moinho de bolas convencional é utilizado para geração de novas superfícies. Em processos de moagem de alta energia, a eficiência pode ser melhorada ficando próxima a 1 % [68,69].

A moagem mecânica exige a utilização de fluídos ou atmosfera controlada para reduzir o efeito da oxidação e decomposição do material processado, em função das altas temperaturas que podem ser localmente alcançadas. Além disso, o material processado por longos tempos pode ser contaminado pelos componentes mecânicos do moinho.

Sendo o  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  uma fase de fácil oxidação e para cujo processamento precisar-se de um pó com alta superfície específica, escolhemos a pulverização por hidrogênio como técnica de obtenção do pó.

### ◆ **Processo HD**

O processo HD ( Hydrogen Decripitation) consiste basicamente da pulverização de uma liga pela absorção do hidrogênio, conforme já descrito no capítulo II.

Dentre as vantagens do processo HD, uma das mais importantes é a facilidade com que frações importantes de  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  podem ser transformados em pós finos , reduzindo as operações de moagem convencional, diminuindo o tempo de processamento e a

contaminação. Outra característica importante dos pós produzidos pelo processo HD é a obtenção de superfícies muito limpas, resultantes de fraturas intragranulares.

Neste trabalho, pedaços do lingote da liga  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ , livres de oxidações e impurezas superficiais, foram quebrados até um diâmetro de aproximadamente 1 cm, sendo em seguida acondicionados no reator (carga 35 g).

Com os pedaços da liga devidamente acondicionados no reator, foi feito vácuo durante 2 h, com bomba mecânica, atingindo-se uma pressão da ordem de  $10^{-3}$  Torr. Então foi introduzido hidrogênio até uma pressão de 650 Torr, sendo esta pressão mantida constante durante o intervalo de 1 h (tempo necessário ao processo de pulverização da liga). Durante o processo de hidrogenação ( reação exotérmica ), objetivando manter à temperatura próxima da temperatura ambiente, utilizamos um sistema de ventilação forçada. Utilizou-se no procedimento hidrogênio 5.0 analítico (pureza mínima de 99,999%,  $\text{H}_2\text{O} < 3$  ppm,  $\text{O}_2 < 1$  ppm) da firma White-Martin.

Ao fim do ensaio, o material foi retirado do recipiente e encaminhado para a moagem manual sob tolueno. A moagem feita foi leve e rápida, usando-se um almofariz com pistilo e pequena pressão no bastão, com a finalidade de separar as partículas já quebradas. O pó obtido foi então peneirado ( peneira de 400 Mesh ) a seco, de modo a garantir um tamanho de partículas  $< 38 \mu\text{m}$ , sendo em seguida armazenado em vidros sob proteção de tolueno.

### **3.2 Montagem Experimental**

A montagem experimental desenvolvida para este trabalho teve como um dos objetivos principais possibilitar a realização dos ensaios de nitretação convencional, nitretação por fluxo e por plasma, em um mesmo reator, fazendo-se apenas as modificações adequadas aos diferentes tipos de ensaios. Isto possibilita semelhança dos procedimentos experimentais e mesma influência da geometria, permitindo uniformidade e coerência na busca de correlação entre os resultados obtidos.

Inicialmente fizemos alguns ensaios de nitretação convencional em um tubo de quartzo( figura 3.1 ), com geometria idêntica e em condições semelhantes ao utilizado por Wendhausen [47], com o objetivo de dispor de resultados que considerem nossas condições reais de trabalho. A necessidade de estudar experimentalmente o processo de nitretação convencional é de se criar uma base de dados de referência confiável para a comparação dos resultados obtidos em nossa montagem experimental e deve-se também ao fato da existência de diferenças importantes entre nosso reator e os utilizados por outros pesquisadores.

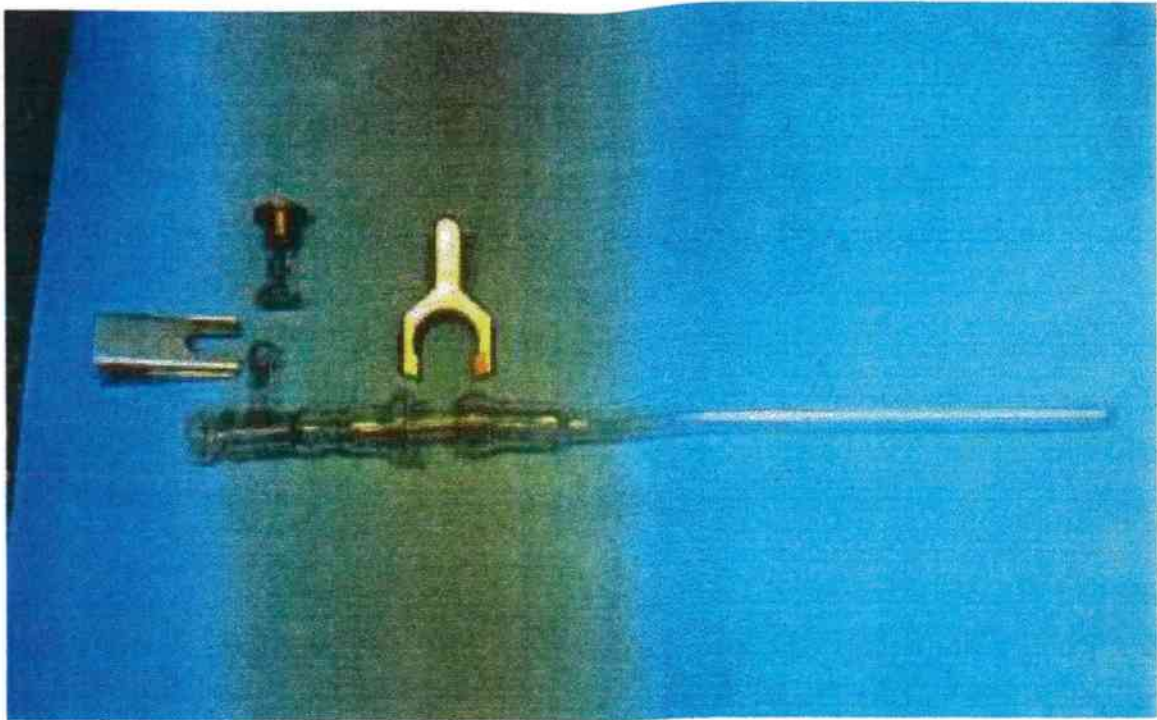


Figura 3.1 Tubo de quartzo e acessórios utilizados em ensaios de nitretação convencional.

Os dados inicialmente obtidos nos ensaios de nitretação convencional, utilizando-se o tubo de quartzo ( Figura 3.1 ), nos orientaram na otimização de variáveis importantes para o processamento do  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ , como, por exemplo, o tamanho ideal de partículas. Os ensaios de nitretação convencional, realizados no reator desenvolvido em nosso laboratório, reproduziram, dentro dos erros experimentais ( Veja Tabela 4 ), os dados obtidos utilizando-se o tubo de quartzo.

Nas figura 3.2 e 3.3 temos, respectivamente, uma representação esquemática e duas fotografias do reator utilizado. O reator foi equipado com sistemas de monitoramento

e controle das principais variáveis envolvidas nos processos estudados, como temperatura, pressão e fluxo de gás.

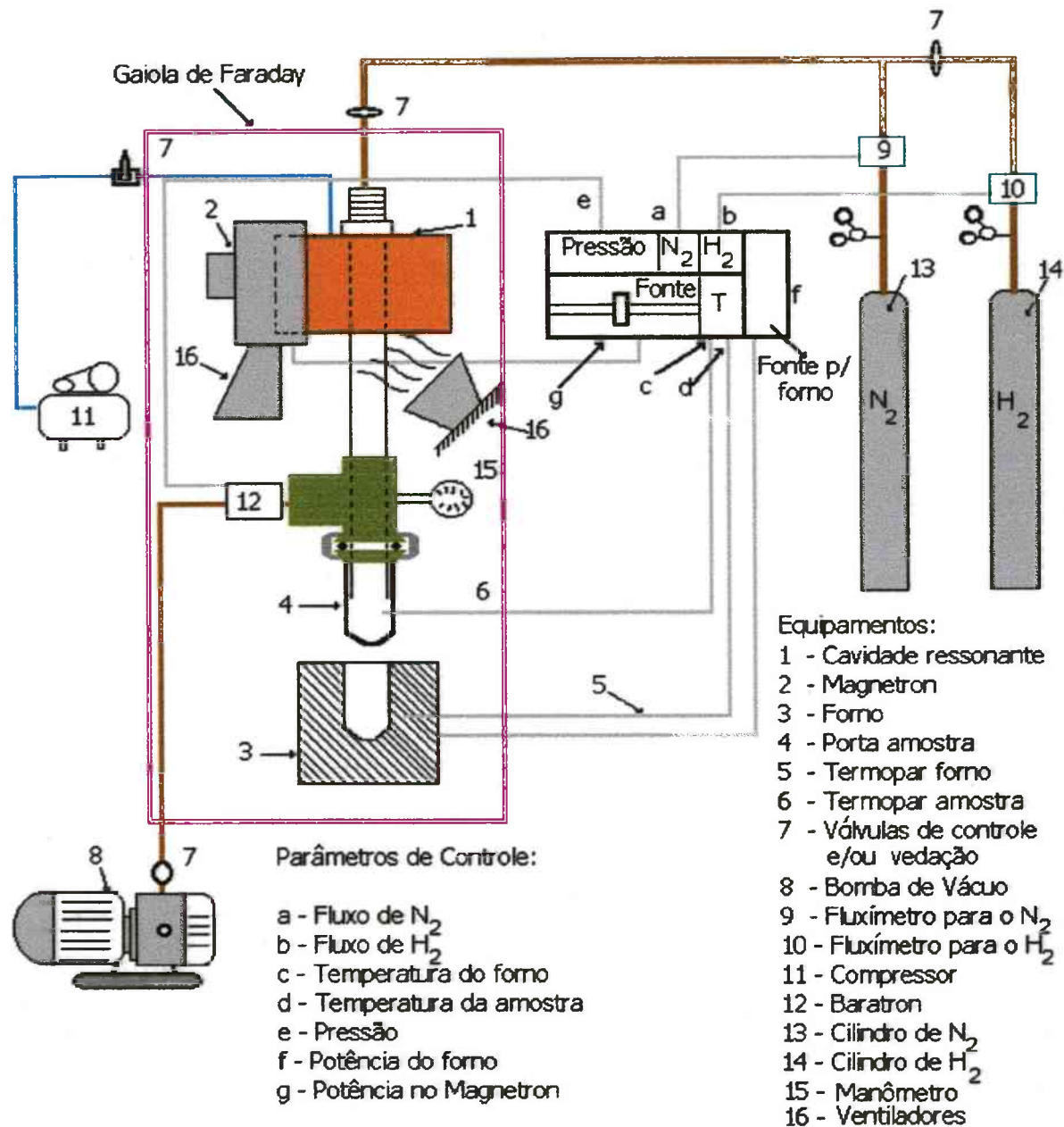


Figura 3.2 – Desenho esquemático do sistema de nitretação utilizado.

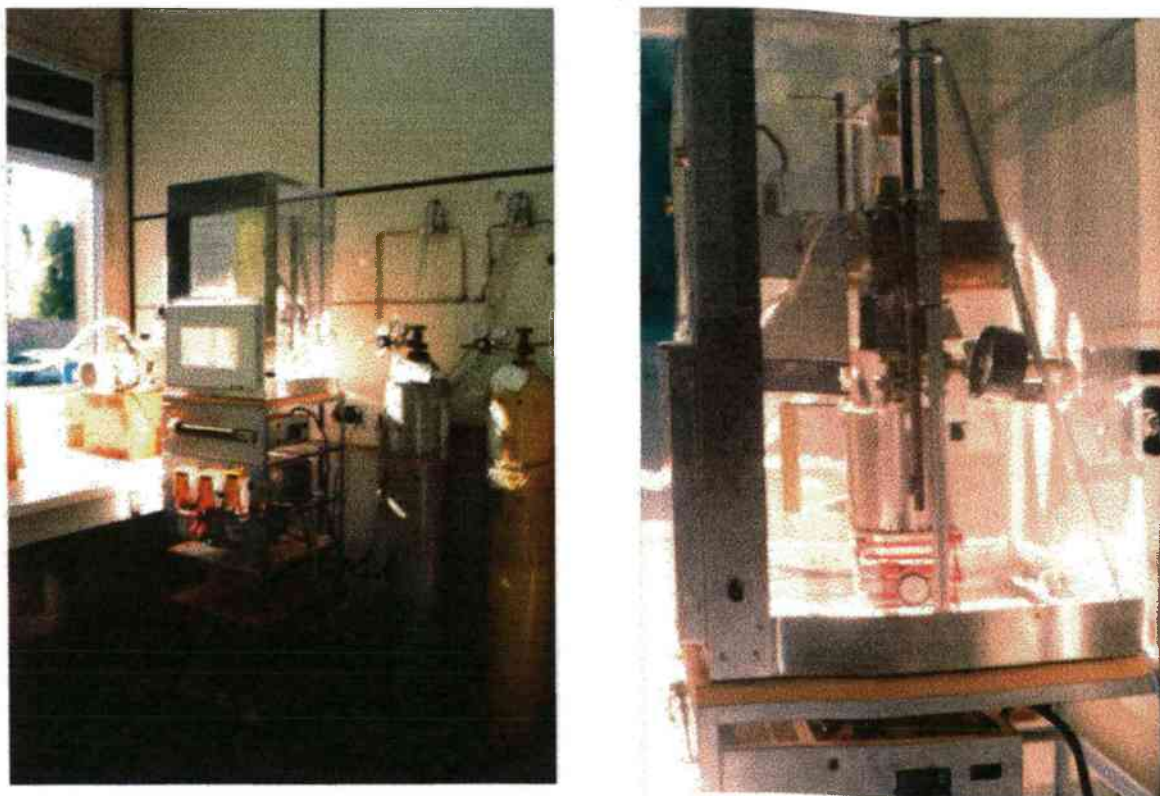


Figura 3.3 – Fotos da montagem do sistema de nitretação e de detalhes do reator propriamente dito.

O desenvolvimento do reator deu-se em várias etapas, em função da necessidade de superar as dificuldades encontradas no decorrer do trabalho.

Para a nitretação convencional nossa preocupação era, principalmente, manter as relações geométricas do nosso reator semelhantes às do tubo de quartzo figura 3.1. Além disso, procuramos melhorar a rigidez do sistema, prendendo o tubo do reator a uma



estrutura metálica. O porta amostra foi modificado de modo a permitir um melhor acesso e facilitar o manuseio.

No reator de nitretação mostrado na figura 3.1, o contato das moléculas de gás com a superfície do pó a ser nitretado ocorre ao acaso, pois o gás tende a concentrar-se na parte mais fria do tubo, distante da amostra. Em nosso sistema o fluxo de gás é dirigido diretamente à superfície do pó, sendo forçado contra a amostra pelo arrasto produzido pela bomba de vácuo, aumentando o contato das moléculas de gás com material a ser nitretado. Isto é possível graças à utilização de dois tubos, conforme a montagem esquematicamente apresentada na figura 3.2. O tubo do reator tem um diâmetro externo de aproximadamente 12 mm e o tubo porta-amostra, diâmetro interno de aproximadamente 14 mm. Desta forma, podemos estudar o efeito do fluxo de gás na nitretação do  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ . Adicionando ao sistema utilizado, para os ensaios de nitretação convencional e nitretação por fluxo, os equipamentos necessários para geração e controle do plasma, chegamos à configuração final do reator apresentada na figura 3.2.

O plasma foi gerado por uma fonte de microondas (magnetron) de 2,45 GHz e potência nominal máxima ao redor de 750 watts. A energia é transferida ao plasma através de uma cavidade ressonante cilíndrica de 84 mm de diâmetro e 180 mm de comprimento, por excitação direta. O plasma é gerado dentro de um tubo de quartzo com diâmetro interno de aproximadamente 10 mm, o qual é conectado ao tubo porta-amostra, de vidro ou quartzo, conduzindo o fluxo de gás até a amostra.

O aquecimento excessivo do magnetron foi evitado por um sistema de ventilação forçada acoplado a um sistema de proteção termostatizado que, caso ocorra falha na

ventilação, desliga automaticamente o magnetron quando a temperatura atinge 150 C, religando quando  $T < 60$  C.

Utilizou-se um tubo de quartzo na região da descarga devido suas melhores características óticas, maior índice de refração, o que leva a uma menor perda de energia na região da descarga, quando comparado com o vidro, e ao fato da temperatura no interior da cavidade atinge valor superior ao suportado pelo vidro ( $\sim 800$  C). Para evitar temperaturas muito elevadas, foi adicionado à cavidade e ao tubo do reator um sistema de ventilação forçada. Utilizou-se ar comprimido (refrigerando o interior da cavidade e a parte externa do tubo do reator) e um ventilador (refrigerando o exterior da cavidade).

A cavidade ressonante, o magnetron, o porta amostra e o forno encontram-se no interior de uma gaiola de Faraday (figura 3.3), sendo a base e a parte frontal confeccionada em chapa de alumínio e o restante em tela metálica, com malha de aproximadamente 3 mm, permitindo uma perfeita visualização do interior da gaiola. O acesso ao seu interior dá-se pela porta existente na parte frontal. A utilização da gaiola deve-se à preocupação para que os níveis de fuga de radiação, isto é, a radiação externa à blindagem, sejam mantidos dentro dos níveis recomendados pelas normas de segurança, ou seja, inferior a  $5 \text{ mW/cm}^2$  a um metro da fonte [70], para não produzir danos ao operador. Medidas de radiação realizadas com um medidor de potência "General Microwave" modelo 476, nas proximidades da gaiola ( $5 \text{ cm} < \text{distância} < 1 \text{ m}$ ), detectaram valores de fuga exterior à gaiola inferior a  $10 \text{ } \mu\text{W/cm}^2$ , bem abaixo dos níveis permitidos. O sistema também dispõe de um dispositivo de segurança que não



permite que o gerador de microondas seja ligado caso a porta blindada, que dá acesso ao interior da gaiola de Faraday, esteja aberta.

Os gases utilizados (  $N_2$  e  $H_2$  analíticos ) foram conduzidos dos cilindros ao reator de nitretação por meio de tubos de cobre com diâmetro nominal de  $\frac{1}{4}$ ". Para o controle do fluxo de gases foram utilizados fluxímetros Edwards modelo 825. Este equipamento permite regulação de fluxo de gás na faixa de 0 a 500 sccm ( sccm  $\rightarrow$  centímetros cúbicos padrão por minuto ).

O forno utilizado para aquecimento das amostras durante a nitretação, desenvolvido em nosso laboratório, possui câmara de cerâmica e isolamento térmico de amianto e fibra de vidro. Este forno permite temperaturas de trabalho de até 650 C. O controle de temperatura da amostra é feito por meio de um termopar cromel-alumel ligado a um controlador automático de temperatura marca Eurotherm , previamente calibrado, sendo o erro no valor da temperatura inferior a 2 %.

As flanges e demais conexões do sistema são peças de latão. As diversas partes do reator foram vedadas por meio de anéis de borracha ( o - rings ), utilizando-se graxa para alto vácuo, tendo sido as superfícies das conexões em contato com os o - rings previamente polidas, para melhorar a vedação do reator. Utilizamos em nosso reator uma bomba de vácuo mecânica de duplo estágio marca Leybold-Herauser modelo D - 8, o que nos permitia pressões no interior do sistema de  $10^{-3}$  Torr.

Como a temperatura de nitretação está limitada a 600 C, devido à decomposição do  $Sm_2Fe_{17}$ , podemos utilizar porta amostra de vidro. O comprimento do porta amostra não podia ser inferior a 10 cm, para evitar que os vapores quentes provenientes do forno

produzissem aquecimento no anel de vedação entre o porta amostra e o reator, prejudicando o sistema de vácuo .

As medidas de pressão foram feitas por um medidor à capacitância MKS ( baratron ) modelo 122 B com faixa de leitura de 0 – 10 Torr, acoplado ao reator nas proximidades do porta amostra.

Os processos de nitretação por plasma e por fluxo foram estudados na faixa de pressão de 0,2 a 10 Torr. O controle de pressão foi realizado pela regulação das duas válvulas posicionadas entre o porta amostra e a bomba de vácuo. Tanto na nitretação por plasma quanto na nitretação por fluxo e durante todo o tempo de duração do ensaio o reator recebe o fluxo de gás previamente estabelecido, sendo a diferença básica entre os dois processos a existência da descarga na nitretação por plasma. Na nitretação convencional o reator foi preenchido com nitrogênio até uma pressão de 600 Torr, sendo em seguida o fluxo de gás interrompido e a amostra aquecida à temperatura de nitretação, sendo mantido inalterado o volume do gás no reator durante todo o processamento.

Após os ensaios, o material nitretado é separado e encaminhado para caracterização, utilizando-se as técnicas que serão descritas a seguir.

### **3.3 Técnicas de Caracterização e Análise**

#### **3.3.1 Difração de Raios – X**

A difração de raios - x é uma técnica de grande importância para análise microestrutural. Os resultados são utilizados principalmente para a identificação de fases presentes em um dado material.

Para análise da microestrutura de nossas amostras por difração de raio - x, utilizamos difratogramas obtidos num difratômetro de pó marca Philips modelo X'Pert – MPD. As amostras de pó nitretado e não nitretado utilizadas na difração de raios - x foram preparadas de modo a formar uma fina camada uniformemente distribuída sobre uma fita adesiva, coladas sobre um porta amostra de vidro. As condições de ensaio foram as seguintes:

Radiação utilizada: Cu -  $K\alpha$

Ângulo de varredura (  $2\theta$  ) : de 30 a 60°

Ângulo de avanço : 0,02 °

Intervalo de tempo por avanço: 2 s

### **3.3.2 Medidas Magnéticas**

As medidas magnéticas foram feitas em um magnetômetro de amostra vibrante, VSM, marca LDJ modelo 9600. Para nossas atuais finalidades e de modo simplificado, podemos dividir o VSM em quatro partes (veja figura 3.4):

1. O magnetômetro, composto pelo vibrador e os circuitos de controle
2. O eletroímã, que produz um campo magnético uniforme
3. Fonte de alimentação e controle do eletroímã
4. Sistema computacional de gerenciamento, formado por um microcomputador, softwares e circuitos eletrônicos, que permitem o controle e o funcionamento do

VSM e do eletroímã, assim como o tratamento e análise de dados obtidos dos ensaios.

◆ ***O princípio de operação do VSM :***

A amostra a ser analisada é submetida às oscilações produzidas por um motor linear ( A ) (figura 3.4), gerando vibração da amostra com amplitude e frequência constantes. Ela é posicionada nas proximidades de bobinas sensoras ( B ) ( figura 3.4) sob a ação de um campo magnético. O momento magnético induzido na amostra, devido à ação do campo magnético, produz uma força eletromotriz nas bobinas sensoras. O sinal induzido pela amostra nas bobinas sensoras é amplificado, tratado e comparado com sinal de referência (C) gerado na cabeça do magnetômetro (figura 3.4). A intensidade do campo magnético é gradativamente elevada na direção programada, produzindo a continuidade das medidas de momento na amostra, sendo os dados obtidos tratados em softwares adequados no sistema computacional de gerenciamento, aquisição e tratamento de dados ( D ) (figura 3.4).

Este equipamento é excelente para a obtenção das medidas magnéticas dos materiais ferromagnéticos, diamagnéticos e paramagnéticos [71]. Os resultados destas medidas permitem a obtenção da curva  $B \times H$ , que, no caso dos materiais ferromagnéticos, fornece os valores de praticamente todas as propriedades magnéticas: coercividade, remanência, magnetização de saturação e produto de energia máximo. Logo, o monitoramento das características magnéticas com o uso do VSM, é de fundamental importância para avaliação dos nossos resultados.

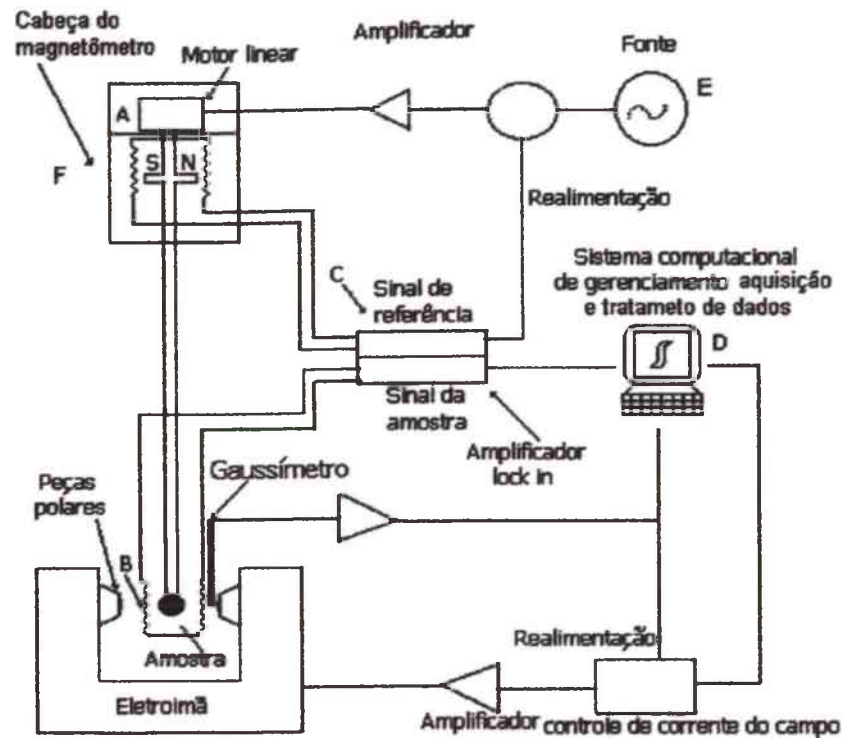


Figura 3.4 – Desenho esquemático de um magnetômetro de amostra vibrante. A – motor linear, B – Bobinas sensoras, C – Sinal de referência, D – Sistema computacional de gerenciamento, aquisição e tratamento de dados, E – Fonte ou gerador de sinal, F – Cabeça do magnetômetro.

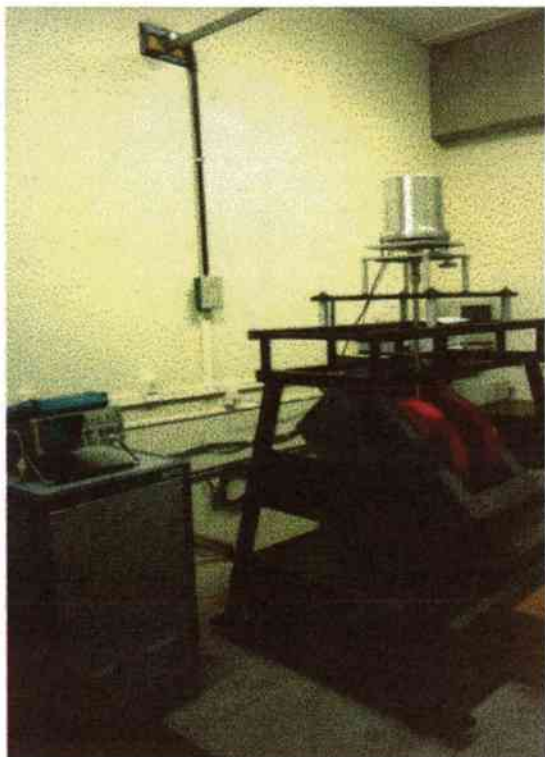
A fonte de alimentação utilizada é o eletroímã da Walker, figura 3.5, que permite intensidade de campo de até 2,5 T. Nosso VSM permite leitura de momentos magnéticos na faixa do 0,01 a 100 emu, com precisão absoluta melhor que 2 % [72].

As medidas de momento, utilizadas para o cálculo das propriedades magnéticas, foram realizadas após a calibração do VSM com padrão de Ni ( pureza 99,999 % ). Tanto o padrão quanto as amostras de  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  utilizadas para as medidas no VSM possuíam geometria esférica (diâmetro:  $4,8 \pm 0,05$  mm) e foram preparadas pela mistura dos respectivos pós e resina ( epóxi ), mexida manualmente por tempo suficiente para homogeneização. Utilizamos uma matriz de latão bipartida para dar geometria esférica às amostras (figura 3.6). Após o preenchimento da matriz, no caso de amostras anisotrópicas, as amostras foram orientadas em campo magnético de 1 T durante 1 h, sendo no final do processo de orientação das amostras o campo elevado a 2,5 T por aproximadamente 1 min . Então, espera-se o tempo de cura da resina (24 h) para que as medidas pudessem ser feitas no VSM.

Uma estimativa dos erros experimentais nos valores das propriedades magnéticas, calculadas a partir das medidas de momento no VSM, considerando as possíveis variações na geometria das esferas (  $\pm 0,05$  mm de diferença no diâmetro ) e sua influência no fator de desmagnetização, além do possível erro na massa (  $\pm 0,05$  mg ), indica-nos um erro na reprodução destas propriedades em torno de 3 %. A estimativa do erro nos valores do campo magnético do eletroímã é também de 3 %.



A)



B)



Figura 3.5 – Foto VSM LDJ modelo 9600. A) Cabeça do magnetômetro e eletroímã  
B) Sistema computacional de gerenciamento, aquisição e tratamento de dados.

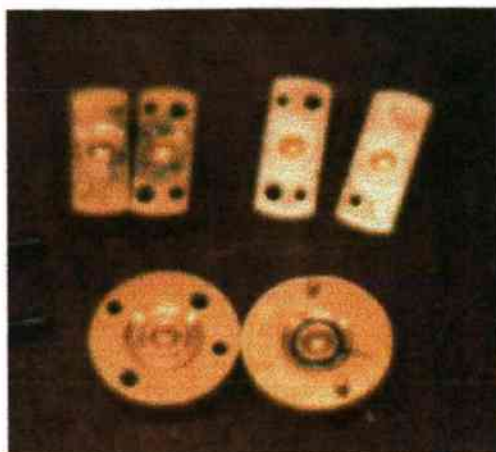


Figura 3.6 – Matrizes de latão utilizadas na preparação das amostras do VSM. Circular – para amostras isotrópicas. Retangular – para amostras anisotrópicas.

### 3.3.3 Medidas de Adsorção de Nitrogênio

Uma avaliação preliminar, da eficácia do processo de nitretação, pode ser feita medindo-se o acréscimo de massa no fim do processo de nitretação. A diferença entre a massa da amostra antes e após os ensaios é um indicativo do grau de nitretação.

As medidas de massa foram feitas em uma balança Mettler H51, com resolução de 0,05 mg.

Análises elemental CHN (carbono, hidrogênio, nitrogênio) foram efetuadas em algumas amostras, utilizando-se um analisador Perkin – Elmer 2400 com cargas de 1 mg por ensaio, buscando-se a comparação da quantidade de nitrogênio presente na amostra medida por análise de CHN, e o valor de nitrogênio agregado à amostra determinado por



pesagem. Como os resultados obtidos por CHN e pesagem não apresentaram diferenças significativas, adotamos a pesagem como técnica principal para medidas de massa, devido ao baixo custo e à comodidade.

### **3.3.4 Microscopia Ótica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

As amostras medidas, tanto no MEV quanto no MO, foram preparadas a partir de uma aglomeração do pó com baquelite ou resina a frio, seguindo-se lixamento (lixa de granulometria, em mesh, de 220, 320, 400, 600 e 1000) e polimento com alumina (1,0 e 0,3  $\mu\text{m}$ ). Além disso, para medidas no MEV, as amostras sofriam um recobrimento com ouro.

O objetivo das análises metalográficas efetuadas foi o estudo da morfologia dos pós utilizados (características da superfície, tamanho e distribuição de tamanho das partículas) e a observação dos domínios magnéticos.

Utilizamos neste trabalho um microscópio de varredura marca Philips modelo XL30 e um microscópio ótico Neophot 21.

Com o auxílio do microscópio ótico ( Neophot 21 ), também observamos os domínios magnéticos, utilizando as seguintes técnicas:

**Técnica de Bitter:** Esta técnica revela a estrutura de domínios através do uso de uma suspensão coloidal de partículas magnéticas extremamente finas, usualmente magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , aplicada sobre a superfície de uma amostra livre de tensões e bem polida. As partículas são atraídas para regiões de alto gradiente de campo magnético próximo às paredes de domínio, permitindo que a estrutura de domínios seja observada ao microscópio [1,12,73].

**Efeito Kerr ou efeito magneto – ótico:** este efeito corresponde a uma rotação do plano de polarização do feixe de luz polarizada durante sua reflexão por uma amostra magnetizada. As amostras a serem observadas precisam ser cuidadosamente polidas e terem superfícies livres de tensões. Na análise utilizamos a luz de xenônio passando por um polarizador, o qual transmite luz plano polarizada. Essa luz incide sobre a superfície da amostra, sendo refletida com planos de polarização de diferentes direções. Isto ocorre devido às interações do feixe de luz incidente com os domínios magnéticos. Em seguida, a luz refletida passa por um polarizador, que só permite a passagem dos feixes de luz com plano de polarização coincidente com o dele. Assim, tem-se a formação de uma figura que apresenta bandas claras e escuras correspondendo aos domínios magnéticos orientados em direções opostas [73,74].

### 3.3.5 Calorimetria

Os efeitos térmicos relacionados com a absorção ou perda de calor de uma transformação termodinâmica podem ser detectados por DSC, mesmo quando eles são de pequena intensidade.

Com o objetivo de determinar a temperatura de Curie da liga  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ , que corresponde à mudança de fase ferromagnética para paramagnética da liga, algumas amostras foram submetidas a ensaios de DSC, utilizando um calorímetro Perkin – Elmer modelo DSC – 2.

## 3.4 Erros Experimentais

Os erros experimentais para as principais medidas de propriedades e parâmetros de controle apresentados nesta tese são dados na tabela 4.

Tabela 4 – Erros experimentais

PROPRIEDADES	SIMBOLOS	ERROS	UNIDADES
POLARIZAÇÃO MAGNÉTICA	Jf, Jd	± 3%	T
DIÂMETRO ESFERA	d	±0,05	mm
MASSA	M	± 0,05	mg
TEMPERATURA	T	± 2%	°C
CAMPO MAGNÉTICO	$\mu_0 H$	± 3 %	T
FLUXO	F	± 1 %	sccm

## **CAPÍTULO IV**

---

### **RESULTADOS E DISCUSSÕES**

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados de nosso trabalho. Para uma melhor explanação, dividimos os experimentos em três grupos de nitretações: convencional, por fluxo e por plasma na pós-descarga. Eles serão discutidos separadamente, salvo os pontos onde a discussão conjunta dos dados seja relevante.

Procuramos organizar a apresentação e discussão dos dados experimentais de modo a permitir um mais fácil entendimento por parte dos leitores. Maiores informações sobre a cronologia real do desenvolvimento do trabalho podem ser encontradas no anexo II.

### 4.1 Nitretação Convencional

#### 4.1.1 Procedimentos e Condições de Processamento

Os ensaios foram feitos partindo-se de pó de  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  de tamanho de partícula  $< 38 \mu\text{m}$ , produzido conforme descrito no capítulo III. Na figura 4.1, temos uma foto do pó obtida no MEV, onde podemos observar a morfologia e fazer uma avaliação do tamanho e distribuição das partículas. Nela é possível constatar a existência de grande quantidade de partículas pequenas, que em sua maioria aderem às superfícies das maiores, porém representam pequena fração do volume da amostra. As partículas

maiores possuem grande quantidade de trincas, oriundas do processo HD. Estas trincas permitem o acesso do nitrogênio ao interior da partícula, facilitando a nitretação. Na figura 4.2 apresentamos uma microfotografia obtida no MO de uma partícula grande, pulverizada por HD, antes da moagem.

Na figura 4.3, temos o resultado da análise da distribuição de tamanho de partículas realizada em microfotografias do pó ( tamanho de partículas  $< 38 \mu\text{m}$  ) utilizando-se o aplicativo “Analysis”, sendo o tamanho das mesmas estimado a partir do raio médio. Este resultado foi confirmado por meio de outro aplicativo, o “Global Lab Image”, sendo os dados referentes ao segundo procedimento apresentados mais à frente, onde analisaremos a redução do tamanho de partículas em função do tempo de moagem.

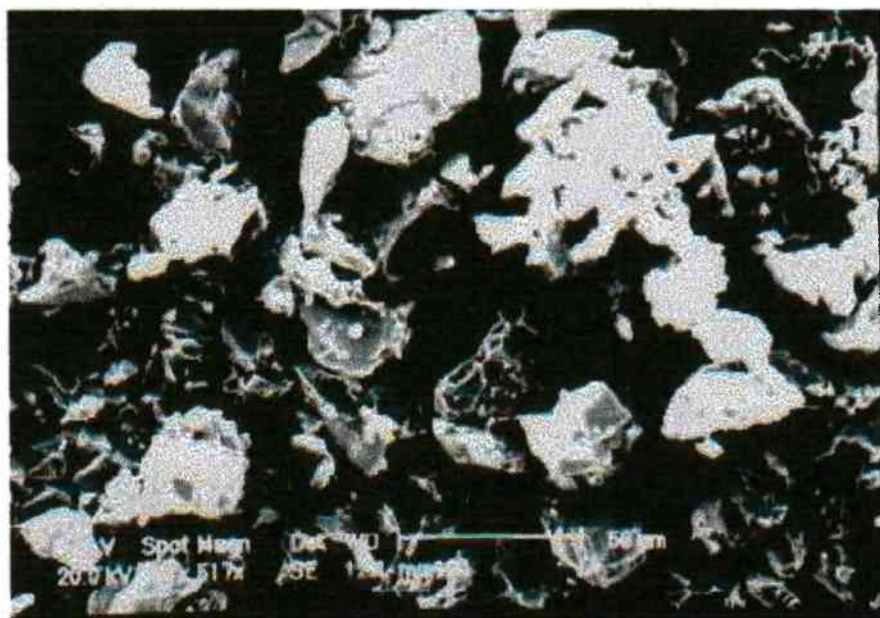


Figura 4.1 – Microfotografia obtida em microscópio eletrônico de varredura (MEV) de partículas do pó de  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$   $< 38 \mu\text{m}$ .



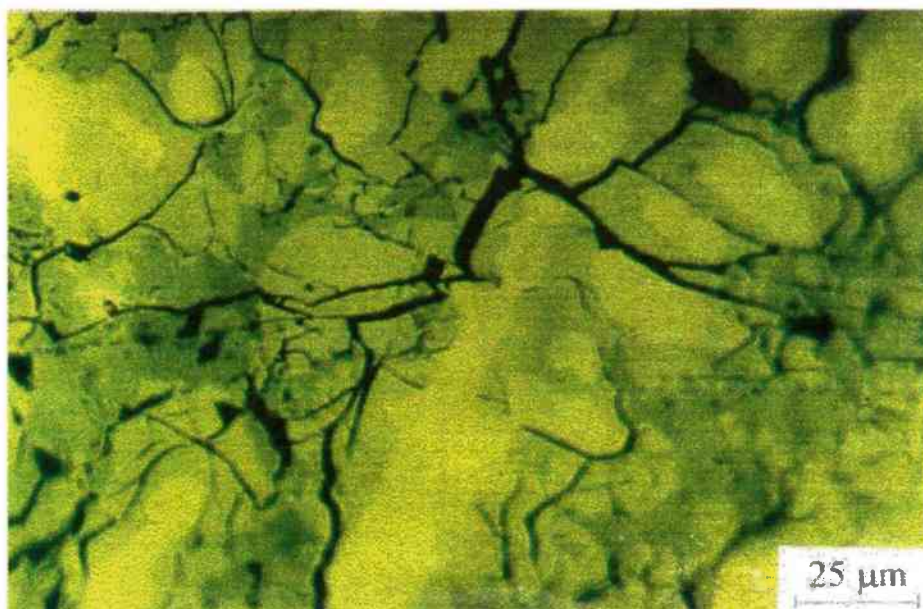


Figura 4.2 - Microfotografia obtida em microscópio ótico ( MO ) de partículas pulverizadas por HD, antes da moagem.

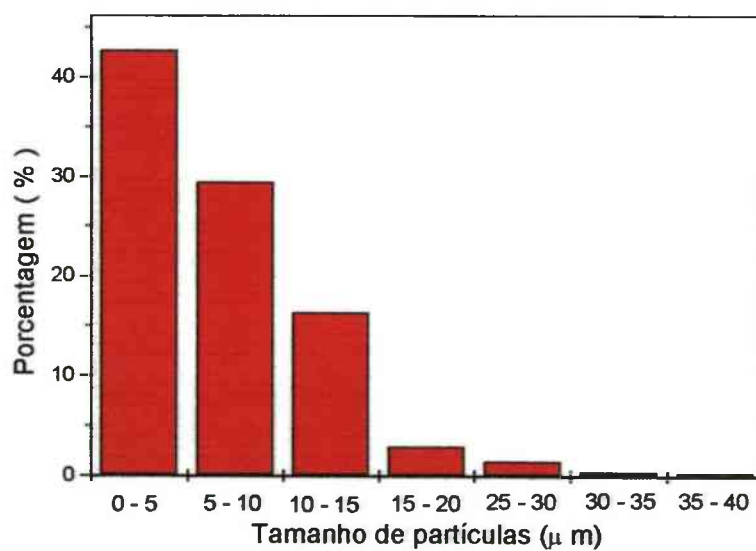


Figura 4.3 – Distribuição de tamanho de partículas do pó  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  < 38 μm.

Antes do início do processo de nitretação o material é evacuado e aquecido lentamente até 300 C, durante 1 h, para a retirada do H adsorvido durante o processo HD. Concluída esta etapa, a amostra é pressurizada em atmosfera de nitrogênio a 600 Torr e a temperatura elevada para a temperatura de nitretação, sendo o tempo de processamento uma das variáveis de controle. A massa da amostra é medida antes e depois do ensaio.

Nos ensaios de nitretação convencional, estudamos uma série de variáveis, buscando a otimização das mesmas às nossas condições de trabalho.

#### **4.1.2 Agregação de Nitrogênio em Função do Tempo e Temperatura de Nitretação**

Na figura 4.4 apresentamos o aumento percentual de massa, em relação à massa inicial da amostra nitretada em função do tempo de nitretação, para uma temperatura constante de 450 C. As duas curvas apresentadas referem-se a dois procedimentos experimentais distintos: a curva superior representa dados de análise elemental e fornece assim o valor total do nitrogênio presente na amostra; a curva inferior refere-se à variação de massa da amostra obtida por pesagem antes e após o procedimento de nitretação, e é interpretado como agregação do nitrogênio à liga. Uma consideração salientada pelo gráfico é que para tempos superiores a 5 h ambas as curvas apresentam uma tendência à saturação. Resultados semelhantes aos que aqui apresentamos, ainda que pela determinação de variação de pressão/massa, estão disponíveis na literatura [46,75].



O desvio sistemático entre as medidas de agregação de nitrogênio por meio de pesagem e do CHN, estão relacionados a um pequeno problema de aferição do CHN, presente durante a realização dos ensaios.

Optamos pelo monitoramento da agregação de nitrogênio por meio de pesagem ( variação de massa ) e não variação de pressão, posto que o nosso sistema de nitretação não dispõe de equipamento com sensibilidade adequada para a realização das medidas de variação de pressão durante a nitretação convencional. Além disso, tal monitoramento não pode ser feito na nitretação por fluxo e por plasma, porque os ensaios são realizados sob fluxo e a pressão é mantida constante.

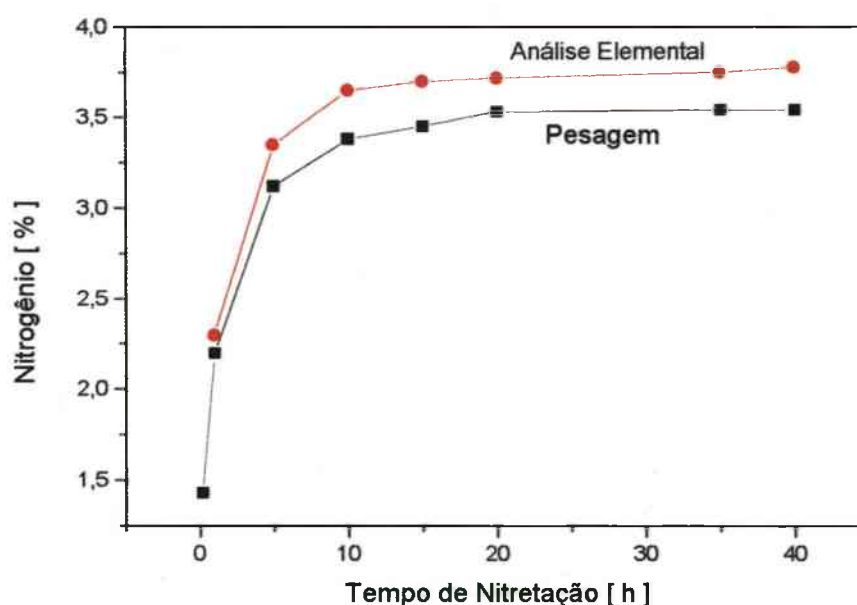


Figura 4.4 – Agregação de massa em função do tempo de nitretação do Sm<sub>2</sub>Fe, nitretado convencionalmente a 450 C. Curva superior - CHN, curva inferior – pesagem.

Na figura 4.5 apresentamos um resumo de alguns resultados de raios - x ( $\text{Cu} - \alpha$ ) da liga virgem ( não nitretada ) e de amostras tratadas por diferentes tempos de nitretação. No difratograma de raios - x da liga virgem encontramos nos ângulos esperados, picos que são representativos das seguintes fases:  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  (  $42,2^\circ$ ;  $42,0^\circ$ ;  $36,4^\circ$ ;...), fases ricas em Sm (  $\text{SmFe}_2$ ,  $\text{SmFe}_3$  ) (  $41,1^\circ$ ;  $34,8^\circ$ ;  $32,6^\circ$  ) e  $\text{Fe} - \alpha$  (  $44,7^\circ$  ). Nos difratogramas das amostras tratadas ( nitretadas convencionalmente por 1, 5 e 16 h ) podemos acompanhar a evolução da posição dos picos característicos (de maiores intensidades) da fase  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ . Podemos observar que para baixos tempos de nitretação, menores que 5 h, temos uma dificuldade de definição dos picos principais do  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ . Porém, acima de 5 h de nitretação, estes picos já estão deslocados em aproximadamente  $0,7$  graus em relação a liga virgem e ao pico característico do  $\text{Fe} - \alpha$ , devido à expansão da rede cristalina provocada pela adsorção do nitrogênio. Este fato reforça os resultados da agregação de massa, indicando que para 5 h o processo de nitretação está suficientemente avançado, assim como as mudanças de microestrutura por ele provocadas.

Devido à dificuldade de observação do deslocamento dos picos principais do  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  (figura 4.5), procuramos aclarar as evidências da mudança do ângulo de difração destes picos com a figura 4.6. Nela podemos ver que a mudança do ângulo de difração do pico mais intenso do  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  não ocorre antes das 5 h de nitretação. Após este tempo, conforme já se antecipara dos resultados de CHN e pesagens, o processo tende a uma saturação e o parâmetro de rede tende a permanecer inalterado.

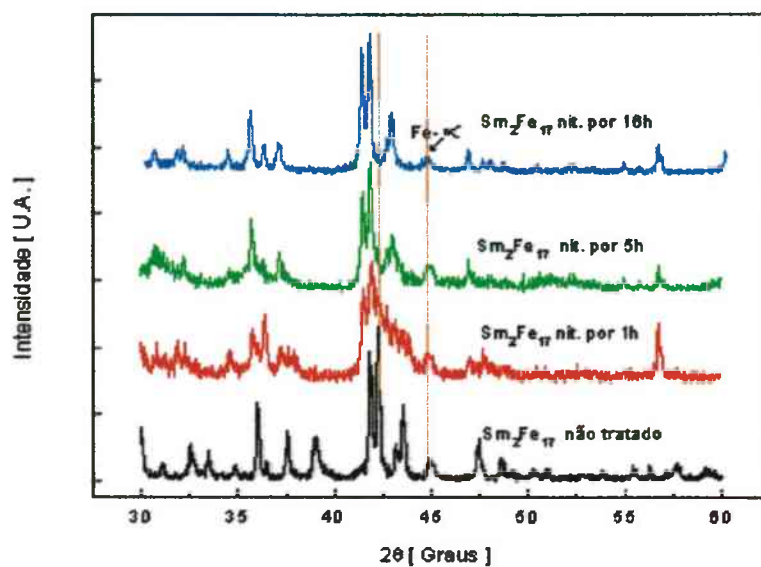


Figura 4.5 – Superposição dos difratogramas de raio - x – para o  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  e  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  nitretado convencionalmente a 450 C por 1, 5 e 16 h.

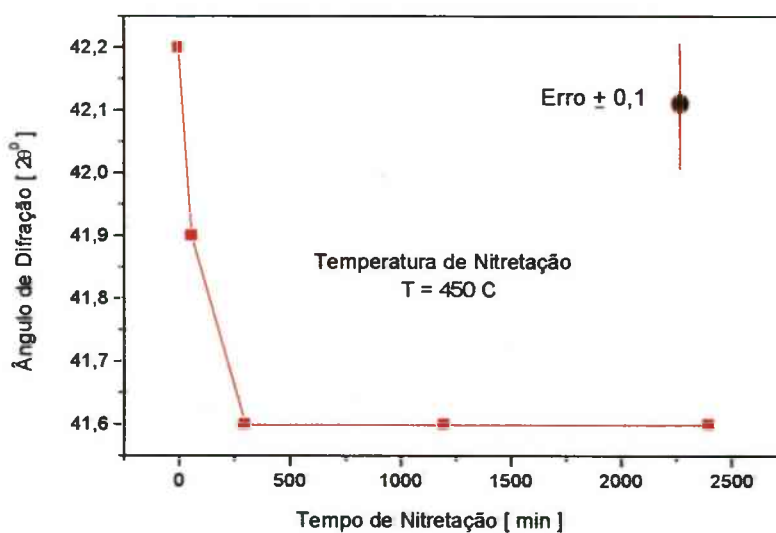


Figura 4.6 - Mudança do ângulo de difração do pico mais intenso do  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  em função do tempo de nitretação , na temperatura de 450 C.

Na figura 4.7 mostramos o percentual de adsorção de nitrogênio em função da temperatura de nitretação, para um tempo de nitretação de 5 h. Nela podemos observar que a taxa de adsorção de nitrogênio tem comportamento distinto em função da faixa de temperatura. Buscando uma melhor interpretação da mudança da taxa para facilitar a discussão em termos de taxa de adsorção de nitrogênio nas duas diferentes faixas de temperatura, dividiremos a curva em duas regiões onde a adsorção de nitrogênio seja considerada uma função linear da temperatura. Entre 300 e 425 C, pequenos aumentos na temperatura representam um ganho significativo na quantidade de nitrogênio adsorvido pela liga, sendo o coeficiente angular da reta  $m_1 = 1,2 \times 10^{-2} \% C^{-1}$  ( $\Delta N/\Delta T = 1,2 \times 10^{-2}$ ,  $\Delta N$  é acréscimo no percentual de nitrogênio absorvido quando a temperatura é aumentada de  $\Delta T$ ). Para temperaturas superiores a 450 C, o acréscimo na temperatura produz efeito quase que desprezível na quantidade de nitrogênio agregado à liga, sendo o coeficiente angular da reta  $m_2 = 0,3 \times 10^{-2} \% C^{-1}$  ( $\Delta N/\Delta T = 0,3 \times 10^{-2}$ ). A razão entre as taxas de adsorções de nitrogênio  $m_1/m_2 = 4$ , indica que entre 300 e 425 C temos uma taxa de adsorção de nitrogênio quatro vezes superior à obtida para temperaturas acima de 450 C. Entretanto, como veremos na figura 4.8, é importante elevar a temperatura. Uma explicação para este comportamento é que o nitrogênio adsorvido esteja inicialmente concentrado na superfície, necessitando de maior energia (elevação de temperatura) para que a difusão atômica seja mais rápida.

Na figura 4.8, um resumo de alguns resultados de raios - x (Cu -  $k\alpha$ ) é apresentado como função da temperatura de nitretação. Nela podemos observar o comportamento do ângulo de difração do pico mais intenso do pó de  $Sm_2Fe_{17}N_x$ . Uma

possível interpretação do gráfico é que só em torno de 375 C o nitrogênio intersticial, presente no  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ , torna a quantidade da fase nitretada majoritária. Porém, a adsorção do nitrogênio encontra-se ainda distante da saturação (alcançada em torno de 450 C para 5 h).

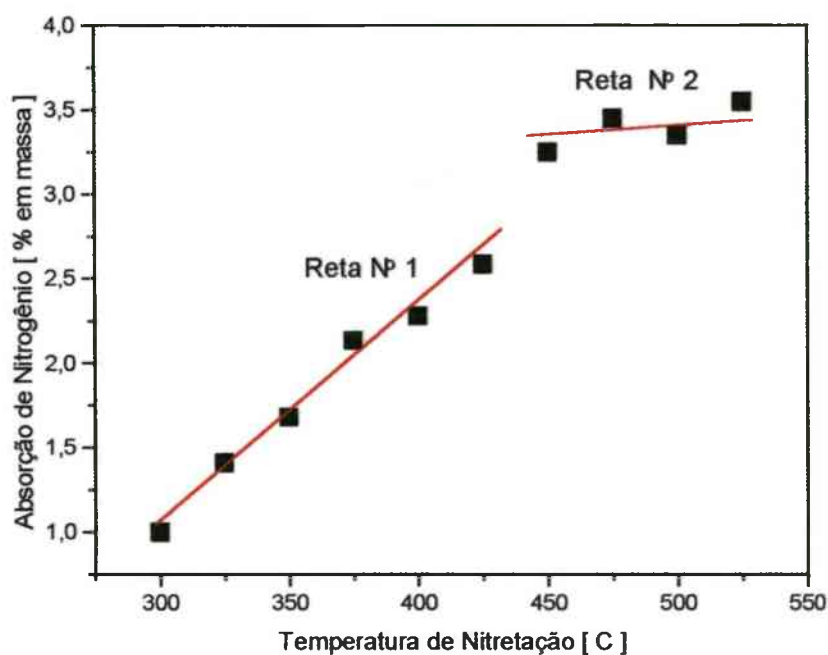


Figura 4.7 – Adsorção de nitrogênio intersticial (% em massa), em função da temperatura de nitretação convencional (tempo = 5 h).

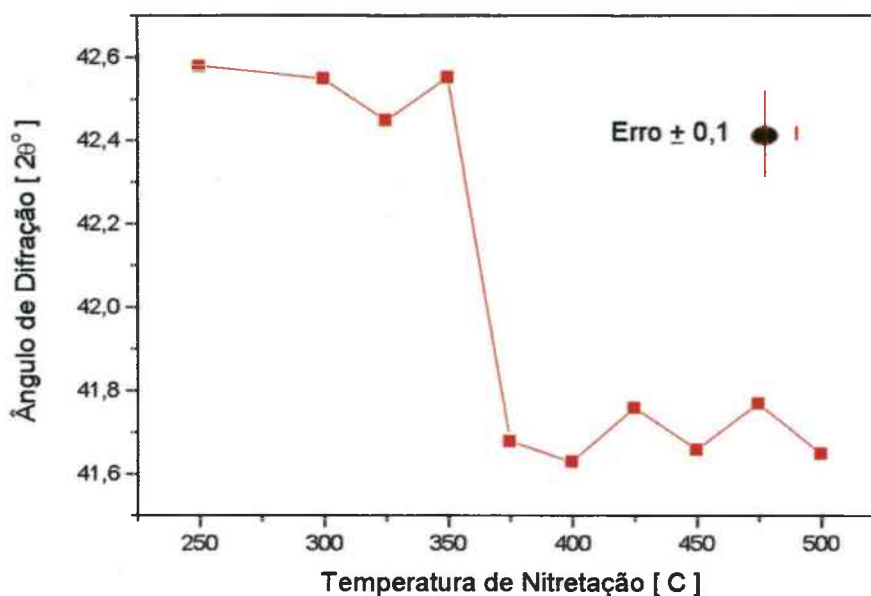


Figura 4.8 – Deslocamento do ângulo de difração do pico mais intenso do  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  em função da temperatura de nitretação ( nitretado por 5 h).

Como para tempos de nitretação superiores a 5 h ( para  $T = 450\text{ C}$ , figura 4.4 ) não temos diferença importante da quantidade de nitrogênio adsorvido pelo  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  e a temperatura de  $450\text{ C}$  é suficiente para ativação do processo de difusão, tornando majoritária a fase nitretada , conforme figura 4.7, tomamos a decisão de utilizar essas condições (  $t = 5\text{ h}$ ,  $T = 450\text{ C}$  ) como referência para os ensaios de nitretação convencional.

Os dados obtidos nos ensaios de nitretação convencional ajudaram a definir as variáveis e condições a serem investigadas nos ensaios de nitretação por fluxo e por plasma, servindo como referência e permitindo o estudo comparativo entre os processos.

Embora o objetivo do nosso trabalho seja verificar a eficiência relativa, em condições semelhantes, dos diferentes processos investigados, não sendo prioritária a otimização dos resultados em termos absolutos, apresentamos uma rápida comparação entre nossos resultados e os obtidos por outros pesquisadores no anexo III.

#### **4.1.3 Propriedades Magnéticas em Função do Tempo e Temperatura de Nitretação**

Na produção do  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  em escala comercial, a redução do tempo de nitretação é muito importante, pois diminui o consumo de energia e o custo total de produção. Na figura 4.9, podemos observar o comportamento da polarização magnética na direção de fácil magnetização,  $J_f$ , e na direção dura,  $J_d$ , coercividade,  $H_c$ , remanência,  $B_r$ , e produto de energia máximo,  $(BH)_{\text{máx}}$ , do pó de  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  nitretado convencionalmente a 450 C por diferentes tempos (1,5, 10, 20 e 40 h). Notadamente, acima de 5 h a melhoria das propriedades magnéticas com o tempo é insignificante, confirmando nossas observações anteriores, Figura 4.4, onde verificamos que a agregação de nitrogênio à liga praticamente se estabiliza para tempos de nitretação acima de 5 h numa temperatura de 450 C.

Na figura 4.10 o comportamento das propriedades magnéticas com a temperatura de nitretação, para amostras tratadas por 5 h, pode ser observado. Neste gráfico podemos, novamente, comprovar uma tendência à saturação dos parâmetros magnéticos para temperaturas superiores a 450 C. Isto está de acordo com os dados apresentados no



gráfico da figura 4.7, sendo o reflexo da estabilização do percentual de nitrogênio agregado à liga. Para facilitar a visualização do comportamento da coercividade com a temperatura, na figura 4.10, por questão de escala, fizemos um destaque na parte superior esquerda dos valores de coercividade em escala mais adequada.

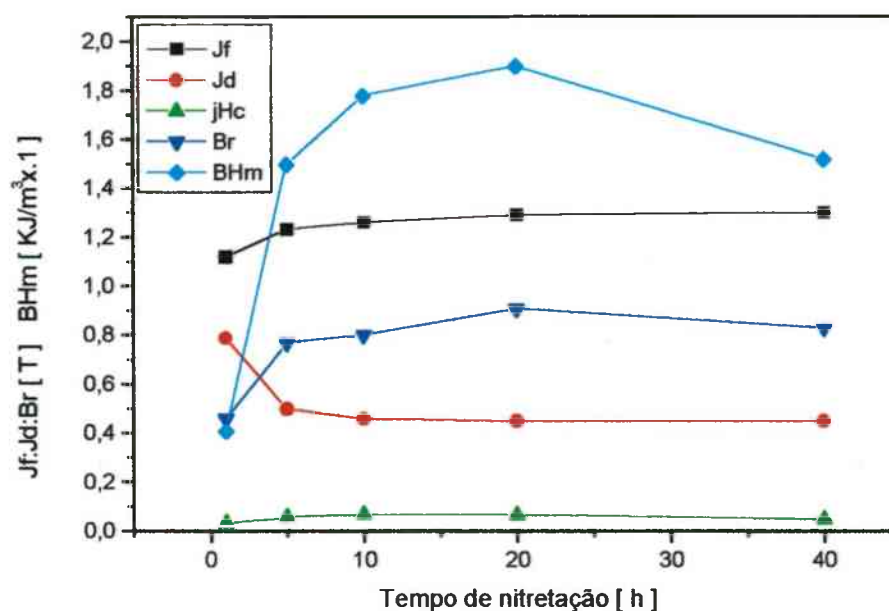


Figura 4.9 – Variação das propriedades magnéticas em função do tempo de nitretação (temperatura = 450 C).



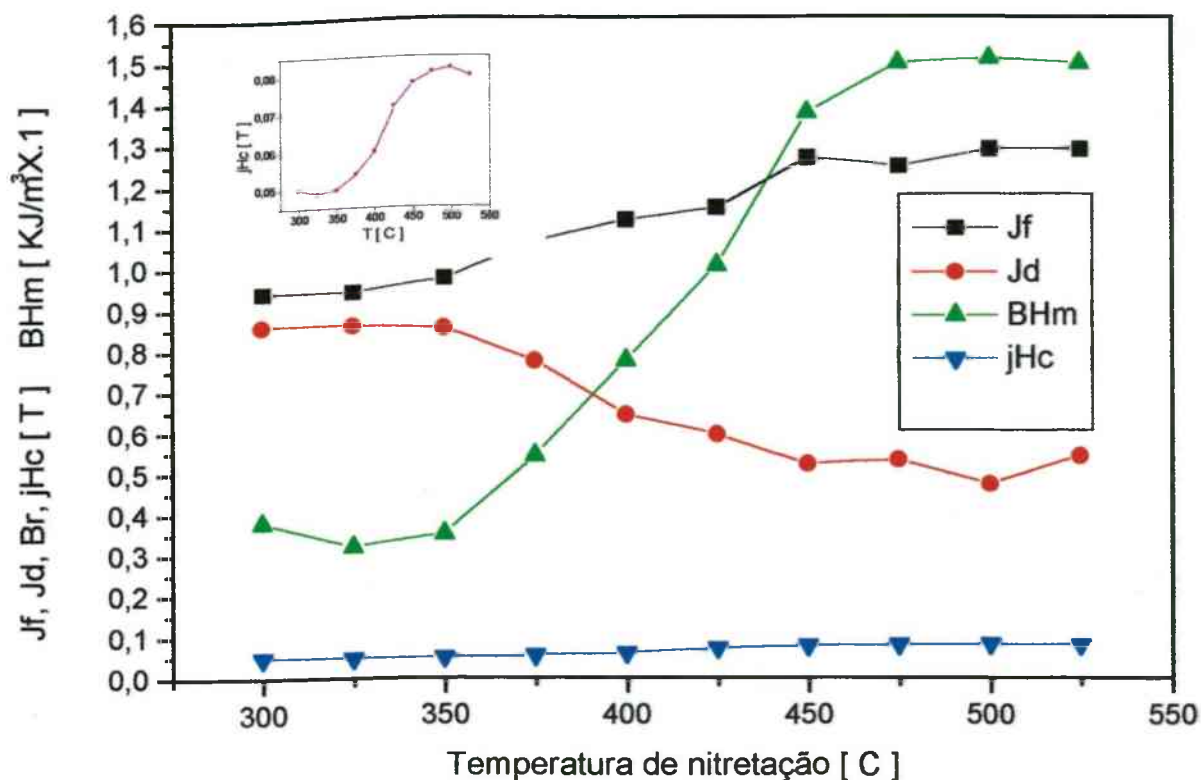


Figura 4.10 – Variação das propriedades magnéticas em função da temperatura de nitretação do  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  ( nitretado por 5 h ).

Algumas amostras nitretadas foram submetidas a ensaios de DSC, com o objetivo de verificar a mudança da temperatura de Curie. Antes do ensaio, as amostras foram submetidas a um aquecimento até 500 C, em atmosfera controlada, para que os gases adsorvidos na superfície fossem liberados, não prejudicando o ensaio. As corridas de DSC foram realizadas sob atmosfera de nitrogênio com uma taxa de aquecimento de 20 C/min, no intervalo de varredura de 50 a 500 C. Na figura 4.11 apresentamos uma

curva obtida por DSC de uma amostra nitretada a 450 C por 5 h. O pico representativo da transição de Curie está assinalado em  $T_c = 476$  C.

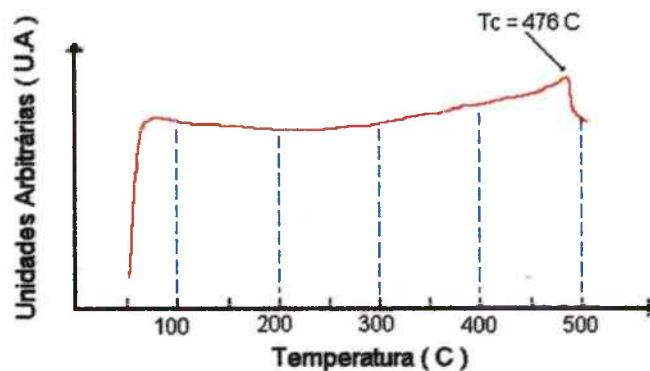


Figura 4.11 – Corrida de DSC do  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  nitretado durante 5 h a 450 C.

#### 4.1.4 Observação de Domínios Magnéticos

Conforme discutido no capítulo II, a introdução do nitrogênio intersticial na rede cristalina do  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  produz: expansão volumétrica; um importante aumento da temperatura de Curie; e mudança da anisotropia magnetocristalina, de planar (plano basal) para uniaxial (eixo “c”). Segundo Cristodoulou [36], a observação da estrutura de domínios magnéticos utilizando o efeito Bitter em partículas nitretadas, com eixo “c” perpendicular ao plano de observação, exibem um modelo de domínios do tipo “labirinto”, refletindo a anisotropia magnetocristalina uniaxial e a natureza isotrópica da difusão no plano “c”. Partículas com eixo “c” no plano de observação exibem modelo de

domínios do tipo “linhas paralelas”, mostrando a anisotropia magnetocristalina uniaxial e o caráter anisotrópico da difusão do nitrogênio no  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ . Logo, uma informação qualitativa do grau de nitretação do  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ , pode ser obtida pela observação da existência de domínios magnéticos no material tratado.

Na figura 4.12 mostramos duas micrografias óticas de amostras do  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ , obtidas utilizando-se a técnica de Bitter. Na foto A ( temperatura de nitretação 350 C ) não encontramos um padrão regular, as linhas de ferrofluido que denote os limites dos domínios, elas são difusas e irregulares e não existe coerência entre linhas sucessivas. Por outro lado, na foto B (temperatura de nitretação 500 C) é claramente possível ver que nas linhas formadas na superfície polida das partículas devido ao ferrofluido. Temos a presença dos dois tipos de modelos de domínios (“labirinto” e “linhas paralelas”) propostos por Cristodoulou, para amostras de  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  nitretadas, com anisotropia magnetocristalina uniaxial. Na figura 4.13 apresentamos uma micrografia ótica obtida por efeito Kerr para uma amostra nitretada a 500 C por 5 h. A revelação da estrutura de domínios pelos efeitos Kerr e Bitter, associada à melhora das propriedades magnéticas, é um indicativo de sucesso do processo de nitretação.

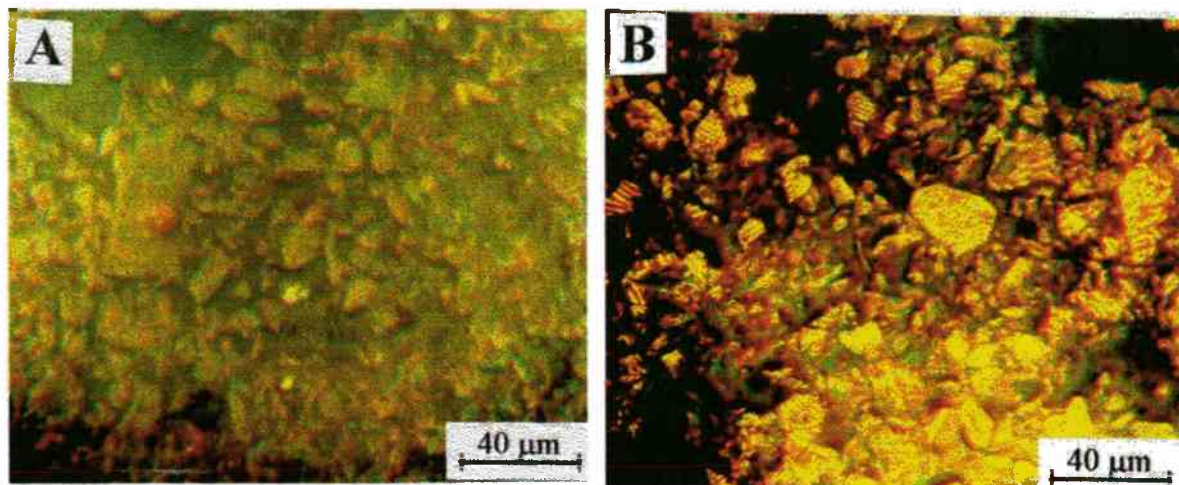


Figura 4.12 – Micrografias ótica do  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ , obtidas utilizando a técnica de Bitter.

a) nitretada a 350 C/ 5 h; b) nitretada a 500 C/ 5 h.



Figura 4.13 – Micrografia ótica do  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ , obtida utilizando-se a técnica de Kerr, mostrando os domínios magnéticos de amostra nitretada a 500 C/ 5 h.

Considerando os dados já apresentados sobre a nitretação convencional, para as nossas condições de trabalho, a temperatura de 450 C e o tempo de 5 h é uma condição ótima para a realização de nossos ensaios, pois combina um pequeno tempo de processamento a uma temperatura onde a cinética dos fenômenos que levam à decomposição da liga é muito lenta.

#### **4.1.5 Propriedades Magnéticas em Função do Tempo de Moagem**

Desde a descoberta que o processo de nitretação da liga  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ , para obtenção do  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ , potencializa suas propriedades magnéticas e melhora consideravelmente algumas figuras de mérito do desempenho do material [12], muitos estudos têm procurado melhorar a coercividade (endurecimento magnético) destas ligas. Uma técnica relativamente simples e bastante utilizada com esse objetivo é o decréscimo do tamanho de partículas por pulverização [41]. Na figura 4.14, apresentamos o moinho vibrador especialmente desenvolvido para este fim. Ele pode operar com frequência de 30 e 60 Hz e amplitude de 2 a 8 mm. Preso ao braço vibratório, é fixado um almofariz de aço (volume:  $19 \text{ cm}^3$ ). Neste almofariz: com quatro esferas de aço endurecido ( $\phi = 9,5 \text{ mm}$ ); para f: 30 Hz; amplitude: 5 mm e preenchimento quase que total do almofariz com tolueno (para proteção da liga), a melhor eficiência de moinho (maior aporte de energia) está determinada para uma massa de liga ao redor de 1 g [76].



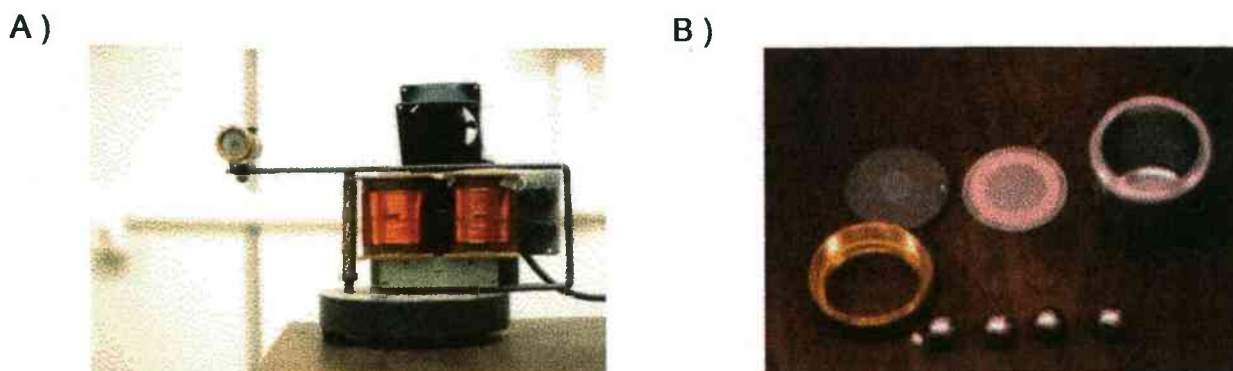


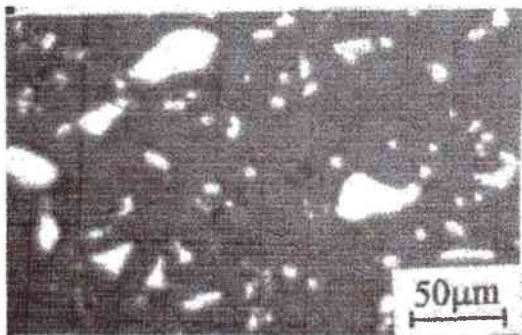
Figura 4.14 – A) Moinho vibrador , B) Almofariz e esferas de aço endurecido.

Procurando o entendimento do efeito da moagem em amostras com diferentes estágios de nitretação, foram feitos ensaios com amostras nitretadas por 5, 10, 20 e 40 h , sendo o pó posteriormente moído. Uma parte do  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  é usado para medidas granulométricas e outra para produção de amostras destinadas aos ensaios magnéticos.

Para as medidas granulométricas, fotos do pó embutido foram digitalizadas e analisadas com o auxílio do aplicativo “ Global Lab Image”. Na figura 4.15 apresentamos micrografias da liga moída por 0,4,12 e 18 h, sendo as amostras para análise granulométrica proveniente da mesma massa de pó ( total de 1g ) e retiradas nos respectivos intervalos de tempo de moagem . As fotos tem um fundo milimetrado que servem de referencial de comparação e escala fixa ( 20 mm = 50  $\mu\text{m}$  ). Nelas podemos observar a redução de tamanho de partículas em função do tempo de moagem. Uma síntese geral derivada da análise da granulométrica está apresentada na figura 4.16, onde

podemos observar que as primeiras 4 h de moagem reduzem os grãos com área  $> 40 \mu\text{m}^2$  a um valor inferior a 10 %; para tempos superiores a 4 h o efeito da moagem produz aumento na concentração de partículas finas alcançando para 20 h 98 % dos grãos com área  $< 20 \mu\text{m}^2$ .

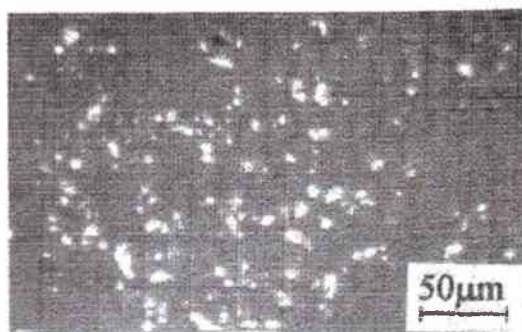
A )



B )



C )



D )

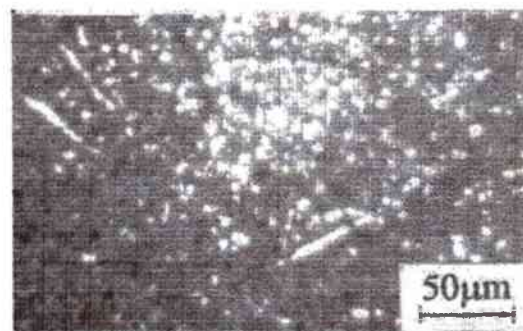


Figura 4.15 – Micrografias de partículas de  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  nitretadas a  $450^\circ\text{C}$  / 5 h, submetidas a diferentes tempos de moagem . A – 0, B - 4, C – 12 e D – 18 h.

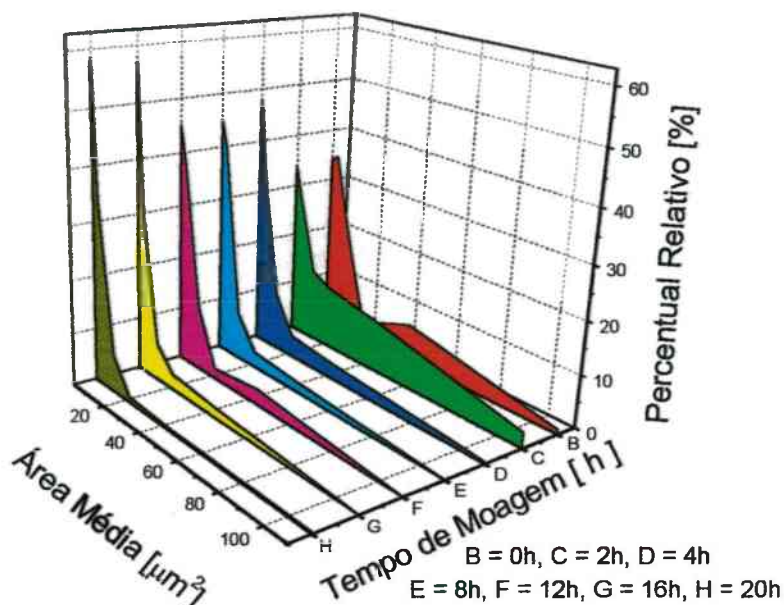


Figura 4.16— Análise granulométrica  $\Rightarrow$  Percentual relativo (%) da área média de partículas para os diversos tempos de moagem (0,2,4,8,12,16 e 20 h).

Nas figura 4.17, 4.18, 4.19, e 4.20, temos um resumo do comportamento das propriedades magnéticas em função do tempo de moagem para amostras nitretadas por 5,10,20 e 40 h, em 450 C. Escolhemos o intervalo de estudo do tempo de moagem de 0 a 12 h, porque esta faixa permite observar satisfatoriamente o comportamento das propriedades magnéticas.

Nestes gráficos podemos observar que os valores de  $J_f$  são sistematicamente reduzidos com a moagem. A remanência sofre um leve aumento com pequenos tempos de moagem, caindo em seguida. O produto de energia e a coercividade são fortemente influenciados pelos tempos de nitretação e de moagem. Os valores máximos obtidos por  $(BH)_{\text{máx}}$  e  $JH_c$  são superiores para as amostras nitretadas por tempos longos. Tempos



longos de moagem produzem para todos os tempos de nitretação estudados ( 5, 12, 20 e 40 h ) queda nos valores de  $(BH)_{\text{máx}}$ .

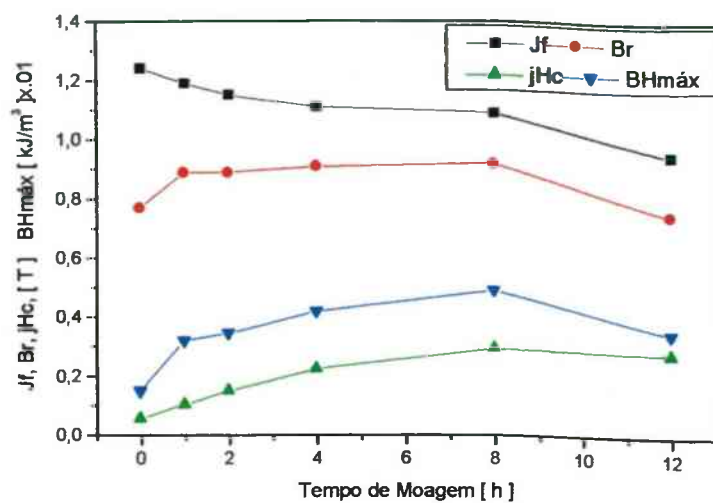


Figura 4.17 – Propriedades magnéticas em função do tempo de moagem para o  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  (nit. 5 h / 450 C).

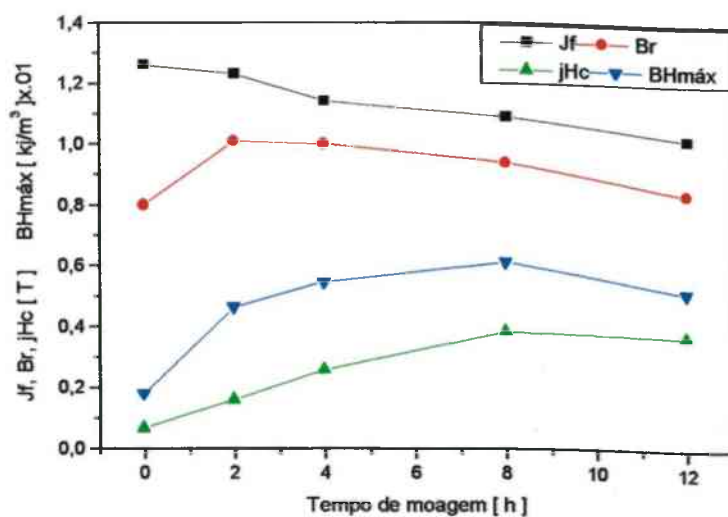


Figura 4.18 – Propriedades magnéticas em função do tempo de moagem para o  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  (nit. 10 h / 450 C).

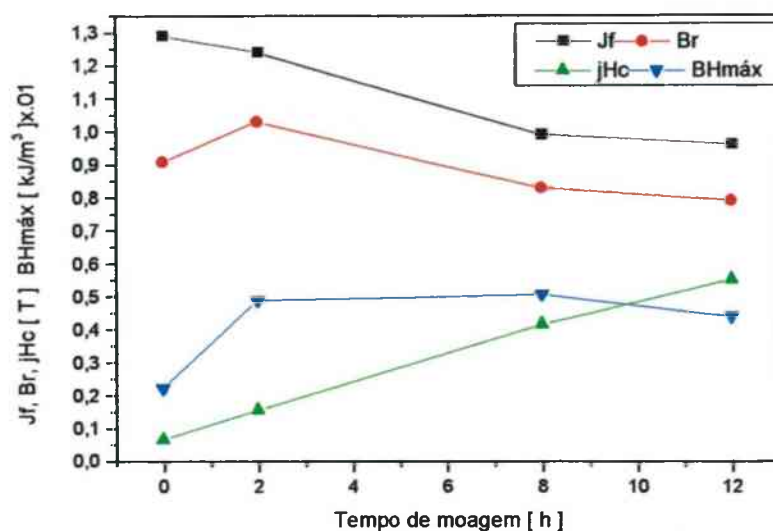


Figura 4.19 – Propriedades magnéticas em função do tempo de moagem para o  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  (nit. 20 h / 450 C).

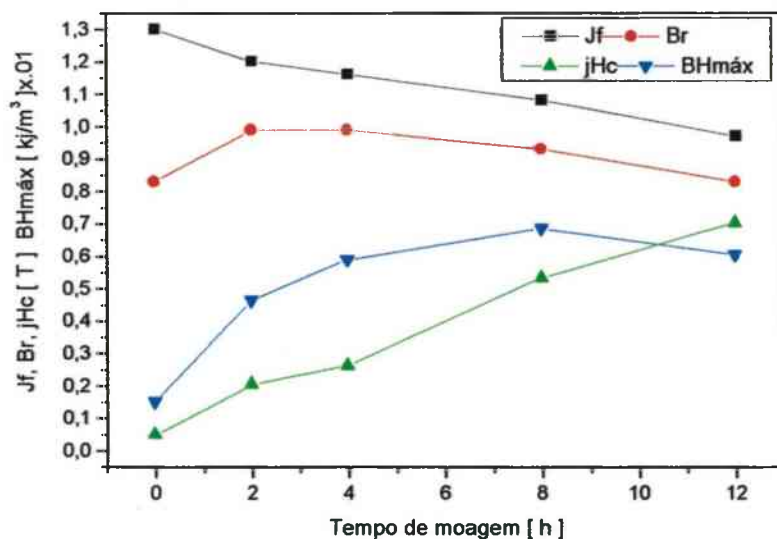


Figura 4.20 – Propriedades magnéticas em função do tempo de moagem para o  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  (nit. 40 h / 450 C).

A redução dos valores de  $(BH)_{\text{máx}}$  está diretamente relacionada com a queda nos valores da remanência  $Br$ , para longos tempos de moagem. Isto deve-se ao baixo grau de orientação cristalina produzido pela aplicação do campo externo nas partículas finas (produzidas pela moagem). Pois, como veremos mais à frente (figura 4.23), com a moagem as partículas finas vão agregando-se à superfície das partículas maiores, ficando sujeitas à ação de fortes campos magnéticos locais, reduzindo-se a ação do campo magnético externo sobre estas pequenas partículas.

O aumento da coercividade,  $jH_c$ , com a redução do tamanho de partícula deve-se à necessidade de maiores campos externos reversos para levar a zero a magnetização. Um pequeno tamanho de partícula também favorece a coercividade devido o isolamento e confinamento dos centros de nucleação de domínios reversos, como o  $Fe-\alpha$ , a pequenas frações de volume, como discutido no capítulo II.

Na figura 4.21 temos um resumo difratogramas de raios - x ( $Cu-K\alpha$ ) para uma amostra nitretada por 5 h / 450 C e moída por 4,8,12 e 20 h. Nela, podemos observar um pequeno aumento na largura dos picos da fase  $Sm_2Fe_{17}N_x$ , como o aumento do tempo de moagem, indicando um início de amorfização.

O aumento da área específica do pó com a moagem produz maior oxidação do Sm, e um conseqüente aumento no percentual de  $Fe-\alpha$ , ocorrendo crescimento do seu pico representativo ( $2\theta = 44,7^\circ$ ) no difratograma de raios - x (veja figura 4.21). O crescimento do percentual de  $Fe-\alpha$  (ferro livre), na liga é muito prejudicial à coercividade porque serve de nucleação de domínios reversos. A relação entre o aumento de intensidade do pico do  $Fe-\alpha$  e o percentual de  $Fe-\alpha$  presente na amostra foi comprovada por nós em

estudos com o propósito de estabelecer uma relação entre quantidade de Fe -  $\alpha$  presente na amostra e as propriedades magnéticas. Neste trabalho, deliberadamente agregamos à liga  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  ( pulverizada e com tamanho de partículas  $< 38 \mu\text{m}$  ) quantidades controladas de Fe- $\alpha$  ( tamanho de partículas  $< 40 \mu\text{m}$  ) nos seguintes percentuais da massa total da amostra : 0,5; 5; 20; 30 e 50 %. Na figura 4.22, obtida dos difratogramas de raios - x das diversas amostras, representamos graficamente os resultados da área sob o pico do Fe- $\alpha$ . Nela, podemos observar que um aumento da quantidade de Fe- $\alpha$  presente na liga produz um aumento equivalente da área do pico representativo do ferro no difratograma de raios - x [ 77 ].

Na figura 4.23 apresentamos uma microfotografia de partículas de  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  moídas por 8 horas, onde podemos ver que, para tempos longos de moagem, a aglomeração das partículas torna-se importante, quando comparada ao pó da liga utilizado nos ensaios ( tamanho de partículas  $< 38$ , produzido conforme descrito no capítulo III ) (figura 4.1).

Analisando os resultados obtidos do comportamento de propriedades magnéticas do  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  em função do tempo de moagem (figuras 4.17, 4.18, 4.19 e 4.20), podemos dizer que o efeito da moagem, sobre as propriedades magnéticas, é bastante diferenciado, pois promove melhora significativa de alguns parâmetros (ex: a coercividade e o produto de energia ) e degradação de outros (ex:  $J_f$  e  $B_r$ , este último para longos tempos de moagem).

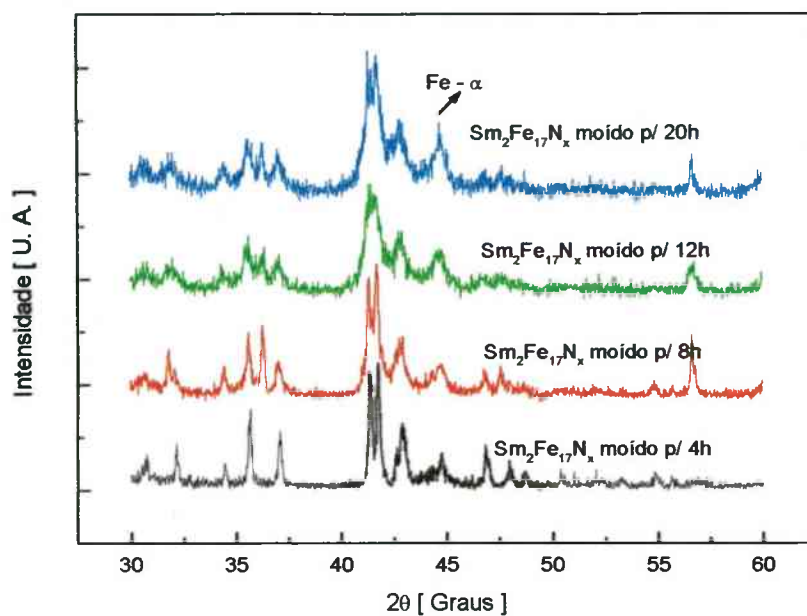


Figura 4.21 – Resumo dos difratogramas de raios- x (Cu -  $\text{K}\alpha$ ) para o  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  nitretado por 5 h / 450 C e moído por (4,8,12 e 20 h).

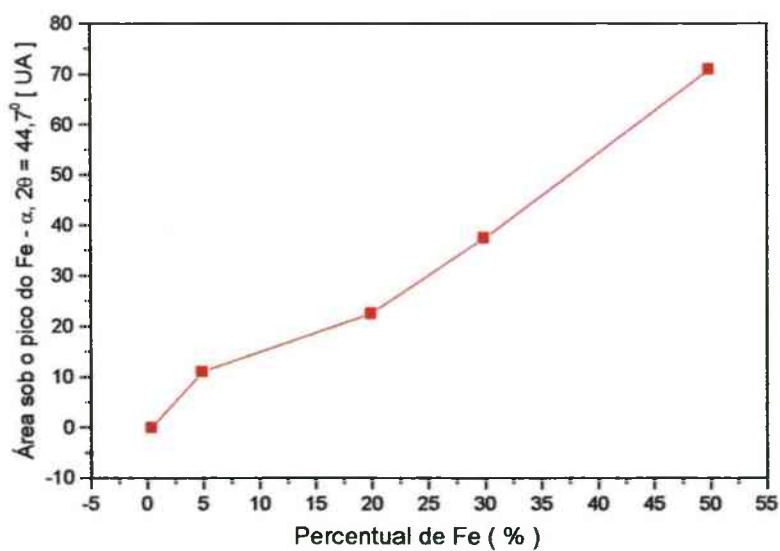


Figura 4.22 - Área sob a curva do pico de difração do Fe -  $\alpha$  (  $2\theta = 44,7^\circ$  )



Figura 4.23 - Micrografias de partículas de  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  nitretadas a 450C / 5 h, moída por 8 h.

## 4.2 Nitretação por Fluxo

É de se esperar que existam diferenças importantes entre a nitretação em volume constante (convencional) e a nitretação por fluxo (fluxo constante), pois na nitretação convencional o gás não é forçado a passar pelas partículas em nitretação e o contato com a superfície a ser nitretada ocorre ao acaso. Além disso, o gás pode concentrar-se nas partes mais frias da câmara de nitretação, prejudicando o suprimento de moléculas à superfície a ser nitretada e reduzindo a velocidade do processo de nitretação. Na nitretação por fluxo, o gás é dirigido diretamente à superfície do pó, sendo forçado contra a amostra pelo arrasto produzido pela bomba de vácuo. Este procedimento favorece o contato da molécula de gás com a superfície a ser nitretada, aumentando a probabilidade da adsorção destas moléculas pela superfície do pó em processamento.

Porém, além do aporte de  $N_2$ , é de grande importância a utilização de temperaturas adequadas de modo que tenhamos boa cinética. No entanto, devido ao fluxo, é provável que o curto tempo de permanência das moléculas de  $N_2$  em temperatura elevada, antes de atingir a superfície a ser nitretada, não seja suficiente para que elas alcancem a superfície do pó em equilíbrio com a temperatura da amostra, baixando a temperatura na superfície do pó, prejudicando a nitretação. Então, confirmando-se esta hipótese, uma situação de compromisso entre a disponibilidade de  $N_2$  e o gradiente de temperatura (provocado devido ao fluxo) deve ser estabelecida.

Com base no exposto acima, procuramos fazer um estudo do processo de nitretação por fluxo, buscando subsídios que nos permitisse o entendimento dos fenômenos envolvidos e, além disso, servisse de base para uma argumentação coerente e segura das suas vantagens e desvantagens em relação aos processos de nitretação convencional e por plasma. Procuramos manter a mesma geometria do reator utilizado no processo de nitretação convencional para facilitar o estudo comparativo entre os processos. As mudanças feitas foram aquelas inerentes ao processo de nitretação por fluxo. A pressão de trabalho ( $< 10$  Torr) está limitada pela relação entre fluxo e a velocidade de bombeamento.

As variáveis estudadas para a otimização do processo de nitretação por fluxo, são relacionadas abaixo:



- I) Fluxo de  $N_2$ , de 50 a 450 sccm ( erro  $\pm 1\%$  )
- II) Tempo de nitretação, de 30 a 240 min ( erro  $\pm 5$  min )
- III) Temperatura de nitretação de 400 a 600 C ( erro  $\rightarrow$  veja Tabela 4 )
- IV) Massa da amostra, de 50 a 200 mg ( erro  $\rightarrow$  veja Tabela 4 )

Na figura 4.24, apresentamos um desenho esquemático para melhor esclarecer a diferença no procedimento dos ensaios de nitretação convencional e por fluxo.

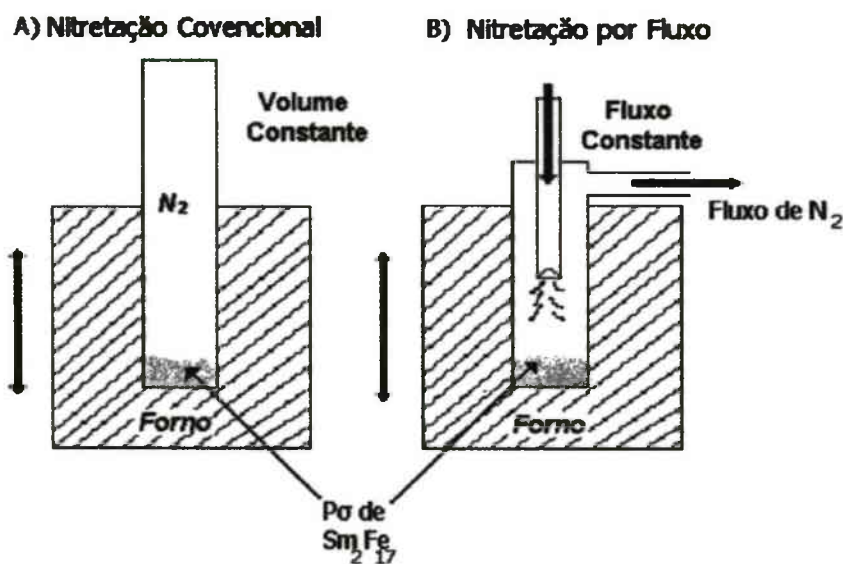


Figura 4.24 – Porta amostra utilizado durante a nitretação A) Nitretação convencional (volume constante), B) Nitretação por fluxo (fluxo constante).



### 4.2.1 Influência do Fluxo na Temperatura de Nitretação

Em ensaios preliminares feitos com nitretação por fluxo, observamos que na temperatura de 450 C, em que na nitretação convencional já tínhamos boa cinética, com a nitretação por fluxo, a mudança nos valores da anisotropia magnética ainda eram insignificantes, sendo necessário um aumento de temperatura para compensar sua variação, produzida pela provável ação do fluxo na superfície da amostra.

Buscando um melhor entendimento da influência do fluxo na temperatura de nitretação, fizemos mudanças na geometria do reator (especificamente com este fim) (figura 4.25) o que nos permitiu investigar os seguintes efeitos:

- Aumento da velocidade do gás na superfície da amostra, mantendo-se o fluxo constante.
- Efeito do pré-aquecimento do gás, mantendo-se a temperatura do forno constante.

As mudanças efetuadas no reator objetivaram aumentar o tempo de residência do gás em temperatura elevada, antes do contato com a amostra de pó a ser nitretada. Na disposição “B” um trocador de calor metálico foi adicionado ao sistema. Na configuração “C”, além de uma peça metálica que funciona como estabilizador de temperatura, a altura do forno foi aumentada. A figura 4.26 mostra os resultados das propriedades magnéticas obtidos para ensaios de nitretação por fluxo para as três configurações do reator, nas seguintes condições: temperatura 550 C, tempo = 1 h, fluxo de 50 a 470 sccm. A escolha das condições dos ensaios (  $T = 550\text{ C}$  e  $t = 1\text{ h}$  ) foi baseada no comportamento das

propriedades magnéticas em função da temperatura (veja figura 4.28) e do tempo (veja figura 4.30).

Analisando os resultados apresentados no gráfico da figura 4.26, merece destaque o aumento do produto de energia para a configuração "B" no reator, e de forma ainda mais significativa para a "C". Como na configuração "C" temos um sistema mais eficiente de pré-aquecimento do gás, podemos atribuir os melhores resultados do  $(BH)_{\text{máx.}}$  a um menor gradiente de temperatura na superfície da amostra, pois o gás deve estar atingindo-a com uma temperatura mais elevada. É observada também uma melhora em  $\Delta J$  ( $J_f - J_d$ ), que está associada à anisotropia magnetocristalina. No entanto, o efeito do pré-aquecimento do gás é menos significativo que no caso do produto de energia. A melhora das propriedades magnéticas com aumento do fluxo também é observada, porém, devido à sua importância, faremos sua discussão em separado (4.2.2).

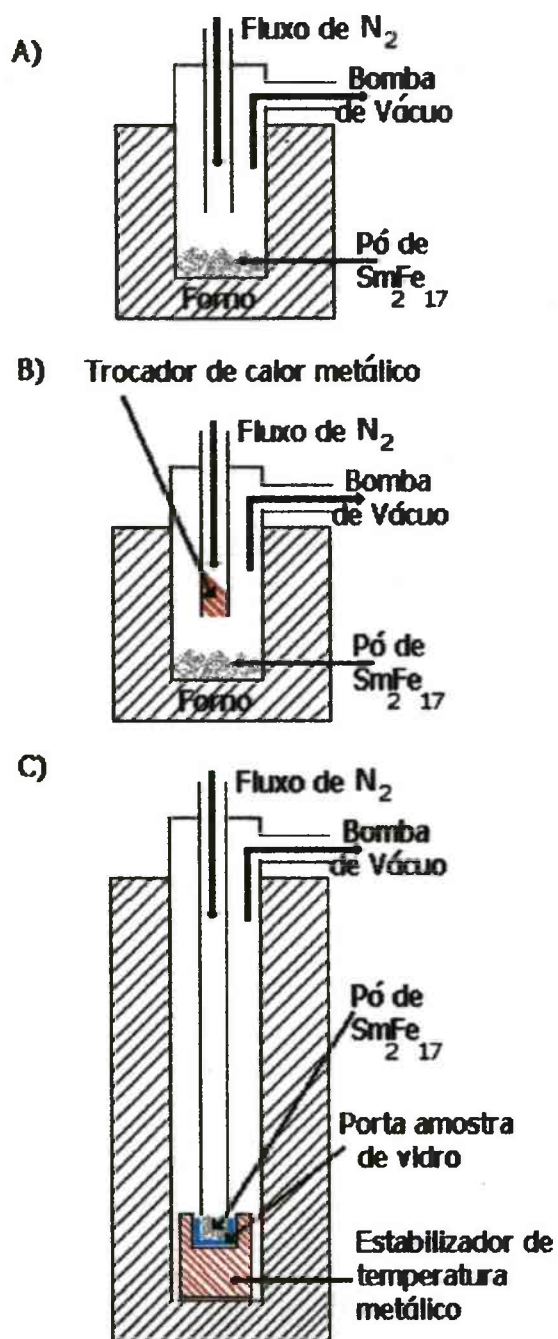


Figura 4.25 – Esquemas das disposições do reator, usadas para os ensaios de nitretação por fluxo: (A) sem trocador de calor, ( B ) com trocador de calor metálico, ( C ) com maior altura do forno e um estabilizador de temperatura metálico .

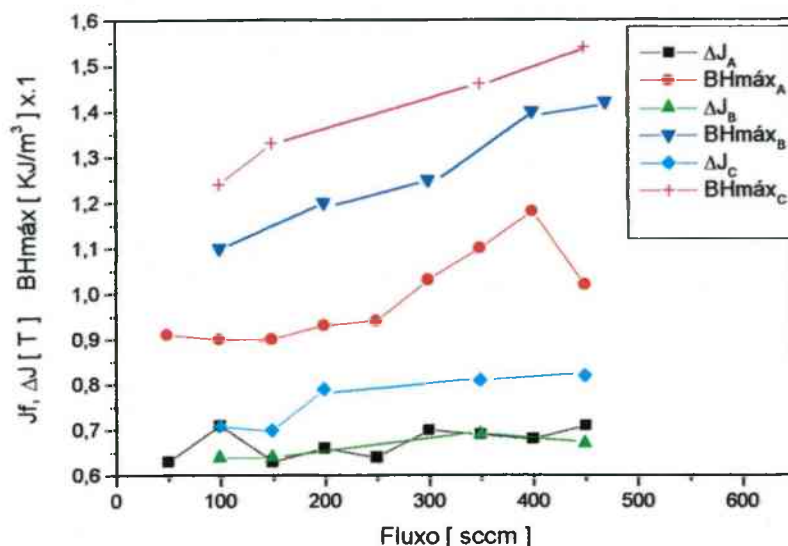


Figura 4.26 – Variação das propriedades magnéticas em função do pré-aquecimento do gás para ensaios de nitretação por fluxo, nas seguintes condições:  $T = 550\text{ C}$ ,  $t = 1\text{ h}$ , fluxo de 50 a 470 sccm. Os índices A,B e C, no destaque de identificação dos símbolos, tem a seguinte convenção: A) Sem pré-aquecimento, B) Pré-aquecimento por trocador de calor e C) Pré-aquecimento produzido por aumento da altura do forno.

#### 4.2.2 Influência do Aumento do Fluxo nas Propriedades Magnéticas

A figura 4.27 mostra a influência do aumento fluxo nas propriedades magnéticas no intervalo de 50 a 450 sccm, para amostras nitretadas a 550 C por 1 h. Neste gráfico, podemos ver que o produto energia cresce em função do aumento do fluxo, ao passo que a polarização magnética na direção dura sofre uma pequena queda e a polarização

magnética na direção fácil fica constante. O comportamento das propriedades magnéticas observado na figura 4.27 deve estar relacionado ao melhor suprimento de nitrogênio na superfície do pó em nitretação para fluxos maiores, favorecendo a manutenção da concentração  $3\text{N}/\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  na camada de nitretação externa, conforme já discutido no capítulo II.

É possível que a utilização de fluxos mais altos, superiores a 450 sccm, possa ser prejudicial, devido a uma maior redução na temperatura da superfície do pó a ser nitretado. Porém, ficamos limitados à capacidade de nosso fluxímetro ( $\cong 450$  sccm).

Outro fato que deve ser destacado é que, para nossas condições de trabalho, fluxos superiores a 200 sccm, arrastam algumas partículas da amostra, especialmente as finas, o que pode prejudicar a coercividade, por terem estas partículas os maiores valores de coercividade.

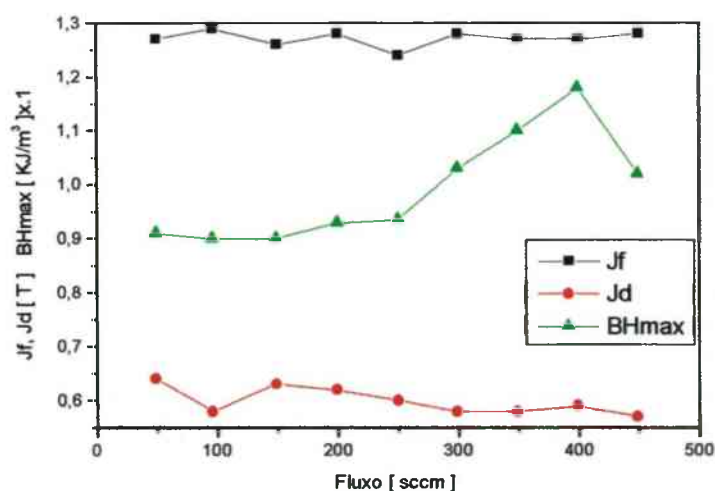


Figura 4.27 – Variação das propriedades magnéticas em função do fluxo de  $\text{N}_2$ , para amostras nitretadas em fluxo a 550 C por 1 h.

### 4.2.3 Influência da Temperatura de Nitretação nas Propriedades

#### Magnéticas

A figura 4.28 mostra a influência da temperatura de nitretação sobre as propriedades magnéticas. Os ensaios foram feitos entre 400 e 600 C, utilizando um fluxo de 200 sccm durante 1 h. Escolhemos o fluxo de 200 sccm para minimizar o arrasto de partículas da amostra pelo fluxo de gás, o tempo de 1 h foi escolhido com base no estudo da influência do tempo de nitretação nas propriedades magnéticas ( seção 4.2.4 ). A temperatura limite 600 C foi estabelecida pela análise de ensaios preliminares, que indicam uma decomposição mais acelerada a partir de 550 C. No gráfico da figura 4.28, podemos observar uma tendência de melhora de propriedades magnéticas entre 400 e 550 C. A polarização magnética na direção fácil e o produto de energia aumentam nesta faixa de temperatura, ao passo que os valores da polarização magnética na direção dura decrescem, favorecendo o aumento da diferença  $J_f - J_d$ , relacionada à anisotropia magnética. Comparando este gráfico com o da figura 4.10, da nitretação convencional, podemos observar uma diferença importante no valor da temperatura onde temos o máximo nos valores das propriedades magnéticas. Enquanto na nitretação convencional temos a saturação entre 400 a 525 C, na nitretação por fluxo as propriedades melhoram a partir de 400 C, atingindo um máximo a 550 C, e em seguida apresentando tendência à deterioração. A necessidade de temperaturas mais elevadas na nitretação por fluxo, para que o ponto ótimo das propriedades magnéticas seja alcançado, está baseada na hipótese de que o fluxo de gás produz redução da temperatura da superfície da amostra. A piora

das propriedades magnéticas acima de 550 C deve estar sendo provocada pelo início da decomposição da liga devido à alta temperatura. Esta hipótese é fortalecida pelos resultados da análise por raios - x da liga. Na figura 4.29 podemos ver um difratograma de uma amostra nitretada a 570 C utilizando um fluxo de 200 sccm por 1 h. Nela podemos observar que o pico representativo do Fe -  $\alpha$  possui amplitude bastante significativa em relação ao pico principal do  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ , o que comprova a decomposição da fase.

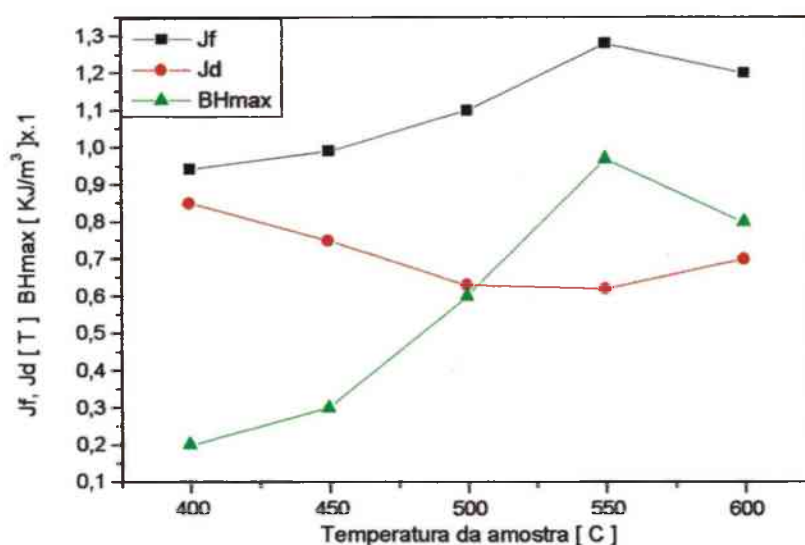


Figura 4.28 - Variação das propriedades magnéticas em função da temperatura de nitretação para amostras nitretadas em fluxo, utilizando-se 200 sccm por 1 h.



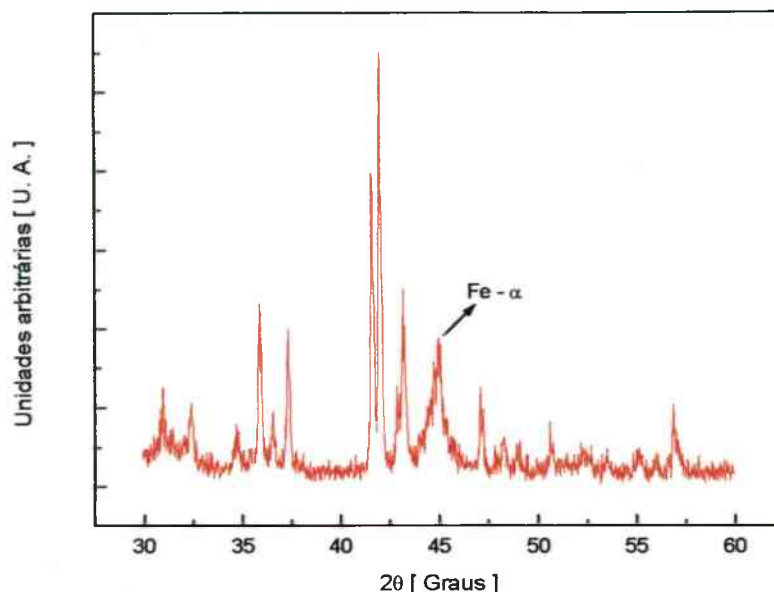


Figura 4.29 – Difração de raios -x (Cu -  $K\alpha$ ) do pó de  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  nitretado sob fluxo, utilizando-se um fluxo de 200 sccm e uma temperatura 570 C por 1 h.

#### 4.2.4 Influência do Tempo de Nitretação nas Propriedades Magnéticas

A figura 4.30 mostra o comportamento das propriedades magnéticas em função do tempo de nitretação. Nela podemos ver que a primeira hora de nitretação é determinante para o processo. Após este intervalo de tempo a melhora das propriedades magnéticas é pouco significativa, não se justificando um longo tempo de processamento (com consumo de nitrogênio e energia) para um pequeno ganho nas propriedades. Comparando estes resultados com os da nitretação convencional (figura 4.9) concluímos que seria necessário



aproximadamente 5 h de nitretação convencional para que fossem atingidos os valores obtidos com 1 h de nitretação por fluxo a 550 C.

Esta comparação direta entre os dois processos é possível, apesar da diferença de temperatura, porque como vimos na seção 4.2.3, 550 C é o ponto ótimo para as propriedades magnéticas na nitretação por fluxo, enquanto na nitretação convencional os melhores resultados são obtidos em uma faixa de temperatura, entre 400 a 525 C. Então, acreditamos que, devido à influência do fluxo, 550 C é a temperatura necessária, no porta amostra, para compensar a perda de temperatura na superfície do pó.

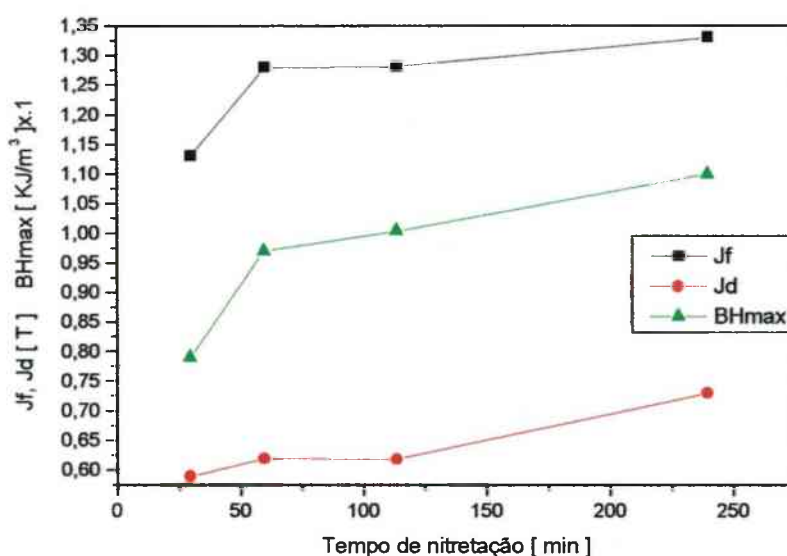


Figura 4.30 - Variação dos parâmetros magnéticos em função do tempo de nitretação, para amostras nitretadas em fluxo, utilizando-se um fluxo de 200 sccm e temperatura de 550 C.

#### 4.2.5 Influência da Massa da Amostra nos Parâmetros Magnéticos

Considerando os dados já expostos sobre nitretação por fluxo, podemos afirmar que a utilização do fluxo de gás cria uma condição mais favorável ao processo de nitretação. A melhora de eficiência só poderia ser atribuída a um efeito relacionado à ação direta do fluxo de gás sobre a superfície do pó. Um modo encontrado por nós, para avaliar tal efeito, foi a realização de um estudo do comportamento das propriedades magnéticas em função da massa da amostra. Os resultados são apresentados na figura 4.31.

Os melhores resultados obtidos, para as propriedades magnéticas são para amostras com massa em torno de 100 mg. Para outras massas as propriedades são menos satisfatórias. Considerando que os ensaios foram feitos nas mesmas condições de fluxo, tempo e temperatura ( fluxo : 200 sccm,  $T = 550\text{ C}$ ,  $t = 1\text{ h}$  ), podemos atribuir os melhores resultados das propriedades magnéticas para massas menores, ao aumento relativo da quantidade de moléculas de nitrogênio disponíveis no processo de nitretação na superfície do pó devido à redução da massa da amostra. No caso de massas muito pequenas (  $< 100\text{ mg}$  ) o efeito adverso está possivelmente relacionado com a oxidação produzida pelos contaminantes residuais presentes no interior do reator ( Ex:  $\text{H}_2\text{O}$ , oxigênio) .

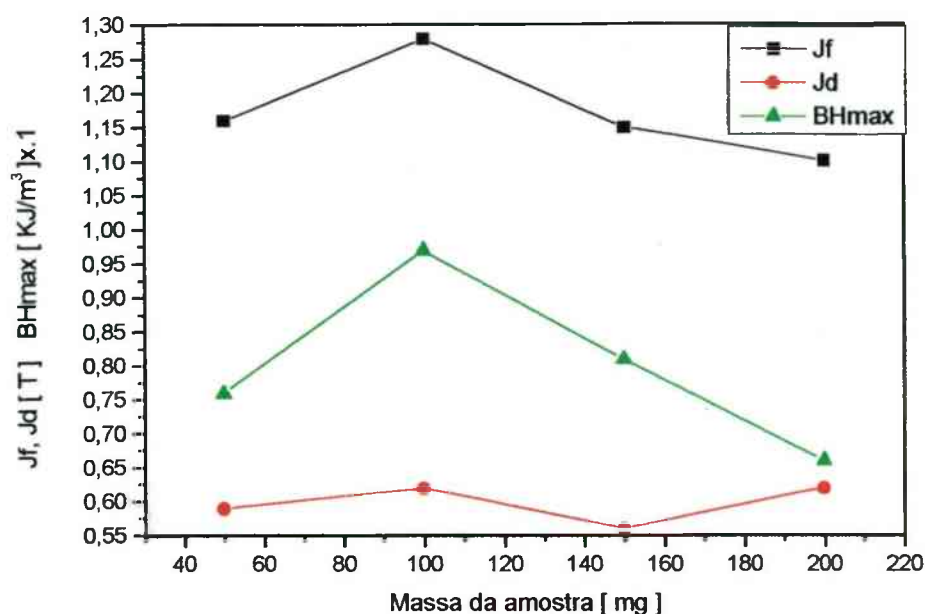


Figura 4.31 – Influência da massa da amostra nas propriedades magnéticas. Para amostras nitretadas por fluxo por 1 h, utilizando-se um fluxo de 200 sccm e temperatura de 550 C.

#### 4.2.6 Propriedades Magnéticas em Função do Tempo de Moagem

A figura 4.32 mostra o efeito da moagem nas propriedades magnéticas para uma amostra nitretada por fluxo nas seguintes condições: fluxo = 200 sccm, T = 550 C, tempo de nitretação = 1 h. No primeiro estágio de moagem, 2 h, a remanência e o produto de energia atingem seus valores máximos, passando a decrescer com o tempo de moagem a partir deste ponto. A polarização magnética na direção fácil é uma função que decresce monotonicamente com o tempo de moagem. A coercividade sofre forte crescimento com a moagem, atingindo seu valor máximo para 8 h, mantendo-se constante até 20 h. Os

motivos da deteriorização do valor do produto de energia, polarização magnética na direção fácil e remanência para longos tempos de moagem, são os mesmos que já citamos quando discutimos o efeito da moagem para a nitretação convencional (veja seção 4.1.5). Comparando os resultados apresentados na figura 4.32 com os obtidos para a nitretação convencional, figuras 4.17 a 4.20, verificamos que resultados semelhantes para a coercividade e produto de energia só são alcançados para amostras nitretadas convencionalmente por mais de 10 h.

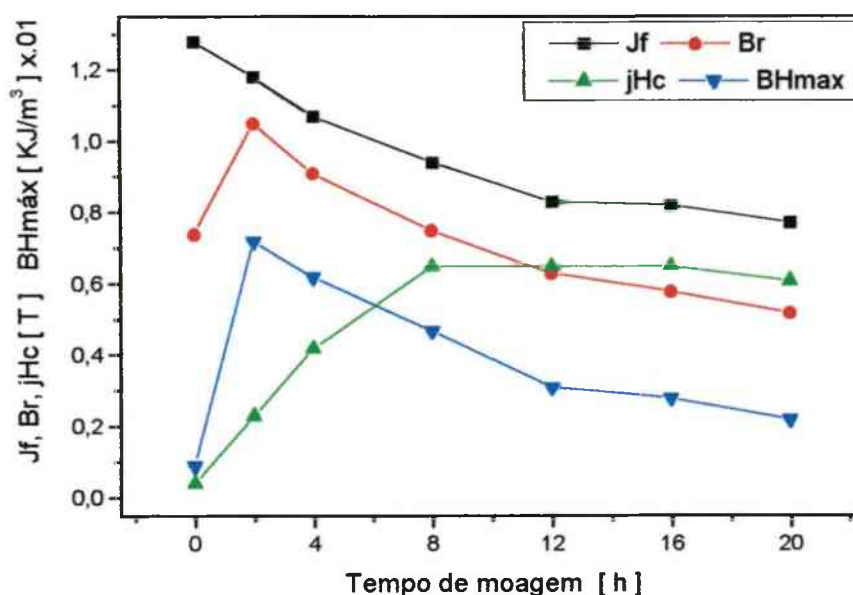


Figura 4.32 - Propriedades magnéticas em função do tempo de moagem para uma amostra nitretada por fluxo nas seguintes condições: fluxo = 200 sccm, temperatura = 550 C, tempo de nitretação = 1 h.

### 4.3 Nitretação por Plasma na Pós- Descarga

O interesse no estudo da nitretação por plasma do  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  baseia-se na possibilidade do meio reativo da descarga favorecer seu processamento como se discutirá a seguir. Todos nossos ensaios foram feitos na pós-descarga, pelos motivos já comentados no capítulo II.

Os ensaios foram feitos visando o entendimento das contribuições do plasma para a nitretação do  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ . Procuramos observar as diferenças entre a nitretação por plasma na pós-descarga e os processos de nitretação por fluxo e convencional. Na figura 4.33, temos as duas configurações do reator utilizadas nos ensaios. A configuração "A" é semelhante à utilizada para a nitretação convencional e por fluxo sem pré - aquecimento. Nela, as amostras ficavam afastadas em torno de 8 cm da região luminescente da descarga, sendo a amostra aquecida por um forno elétrico. Na configuração "B" o porta-amostra é posicionado próximo à região luminescente da descarga, permitindo o aproveitamento do calor do plasma para o aquecimento da amostra. Uma lâmpada de halogênio de 20 W foi utilizada como fonte auxiliar de calor.

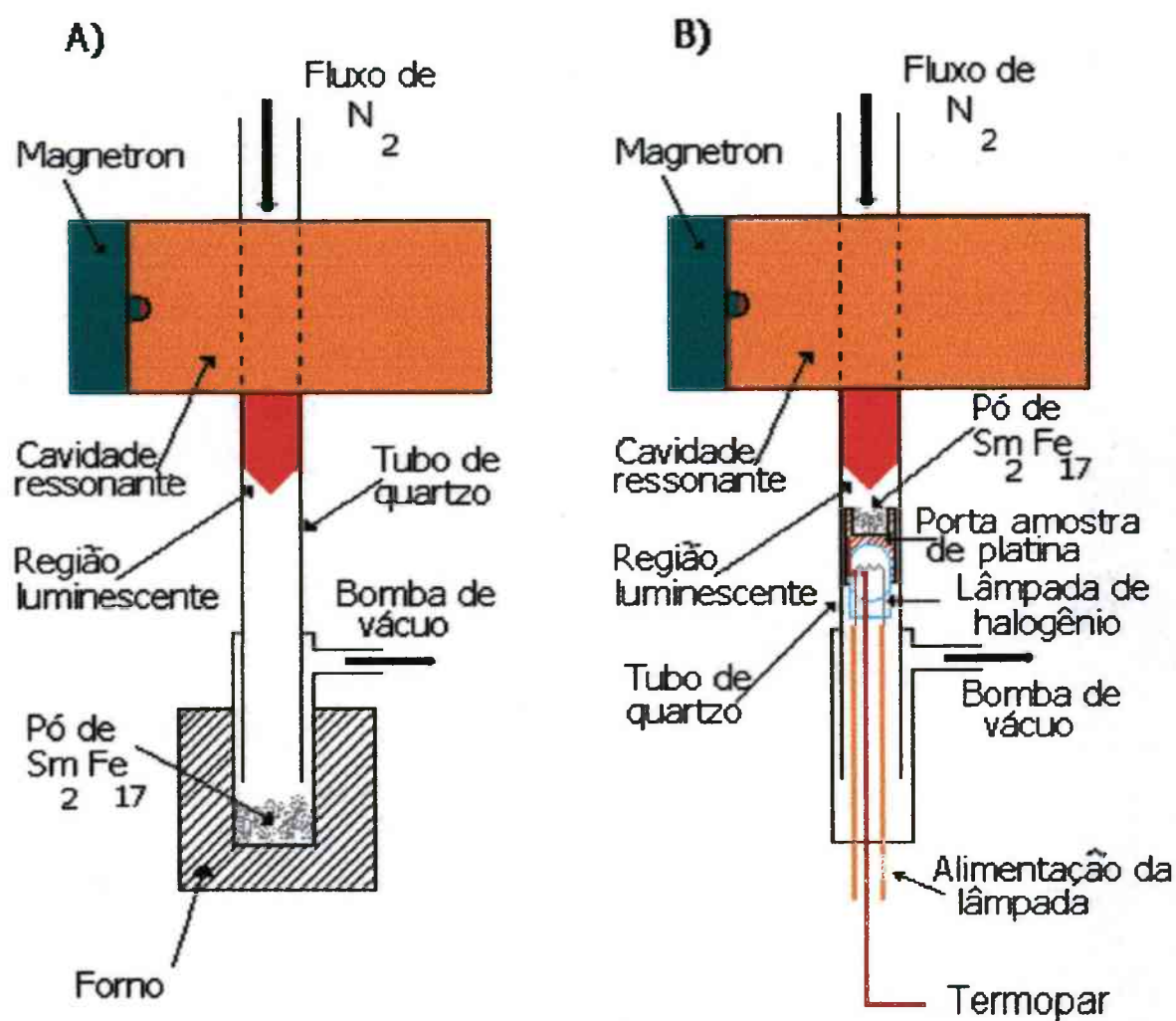


Figura 4.33 - Desenho esquemático das duas configurações de reator utilizadas para os ensaios de nitretação por plasma.

### 4.3.1 Espectroscopia Ótica de Emissão do Plasma

A premissa na qual se fundamenta o possível sucesso da nitretação por plasma do  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  parte do pressuposto de que o plasma é agente dissociativo, pois produz a dissociação das moléculas dos gases presentes na descarga. Ele deve favorecer a nitretação, eliminando ou facilitando etapas em relação à nitretação convencional. Podemos citar como exemplo o seguinte fato: na nitretação convencional o nitrogênio encontra-se na forma molecular  $\text{N}_2$ , e como a difusão acontece na forma atômica, a molécula deve ser dissociada na superfície para que a difusão possa ocorrer. Na nitretação por plasma esta etapa é antecipada, pois uma parte do gás já atinge a superfície na forma atômica.

A detecção do nitrogênio atômico no plasma pode ser feita de modo indireto pela espectroscopia óptica de emissão da luminosidade proveniente do plasma.

A pós-descarga com átomos de nitrogênio é caracterizada pelas reações de recombinação  $\text{N} + \text{N} + \text{M}_2 \rightarrow \text{N}_2(\text{B},11) + \text{M}_2$ , onde M é um 3º corpo (geralmente as paredes do reator), e de relaxação  $\text{N}_2(\text{B},11) \rightarrow \text{N}_2(\text{A},7) + \lambda\nu$  (580 nm), onde ocorre emissão de luz [78].

Um espectro de emissão do plasma captando a banda (11,7) característica do nitrogênio atômico, obtido em nosso reator, é apresentado da figura 4.34. Ele foi obtido com um monocromador Jobin Yvon HR640, equipado com uma rede holográfica de 1200 linhas/mm, com resolução de 0,015 nm e uma fotomultiplicadora Hamamatsu R948 (PMT), que opera na faixa de 200 a 900 nm.



Além da forte evidência da existência no nitrogênio atômico na pós-descarga, é necessário determinar em que condições a emissão do estado  $N_2 (B, 11)$  é predominante, quando comparado com os outros níveis  $N_2 (B, v')$ , também característicos da molécula de nitrogênio.

Considerando que nosso reator possui uma entrada de potência constante, podemos investigar a dependência da produção das espécies ativas em função do fluxo e da pressão. A condição de processamento onde a produção relativa de nitrogênio atômico é máxima pode ser determinada pelas medidas de diferenças de intensidades entre as bandas (11,7) e (10,6) [65].

A figura 4.35 mostra os espectros de emissão da pós-descarga de nitrogênio obtidos em nosso reator. Podemos observar que, com o aumento de pressão de 1 a 10 Torr, para um fluxo constante de 200 sccm, cresce a diferença de intensidade entre a banda (11, 7) e as demais. Este comportamento ocorre para toda faixa de fluxo estudada (8 a 200 sccm) e deve-se ao aumento da dissociação das moléculas de  $N_2$  devido à maior probabilidade de colisões, em função do crescimento da pressão. Na figura 4.36, fazemos um resumo desses resultados, apresentando a diferença de intensidade entre as bandas (11,7) e (11,6).

Com base nos dados apresentados, podemos concluir que, para nossas condições, a utilização de fluxos e pressões elevadas favorecem a predominância da banda (11,7) característica do nitrogênio atômico.



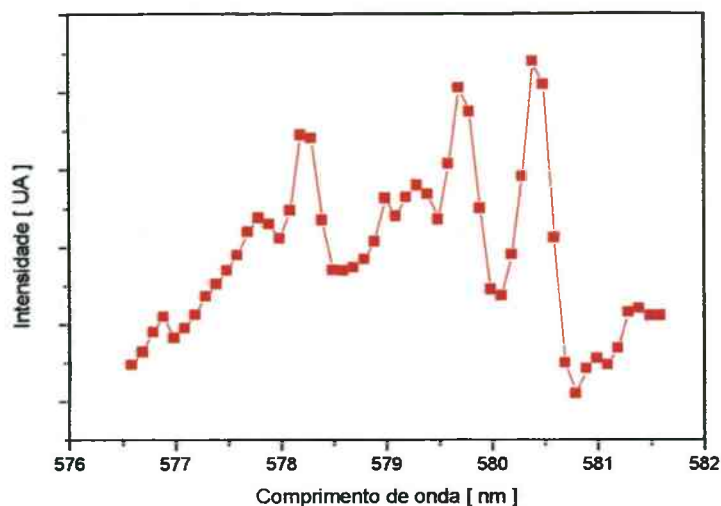


Figura 4.34 – Espectro de emissão da pós-descarga de nitrogênio, banda (11,7), (pressão: 1,0 Torr, fluxo : 8 sccm).

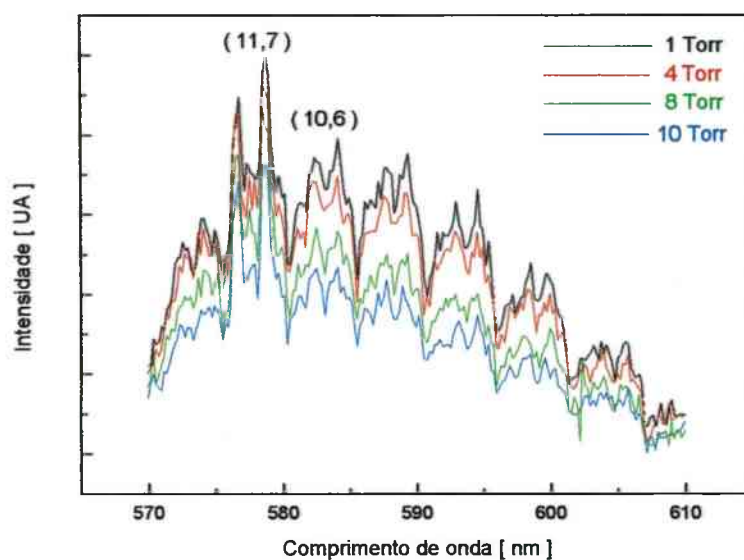


Figura 4.35 – Espectros de emissão na pós-descarga de nitrogênio com a identificação das bandas N<sub>2</sub> (B, v'), obtidos para um fluxo de 200 sccm e pressões de 1, 4, 8 e 10 Torr.

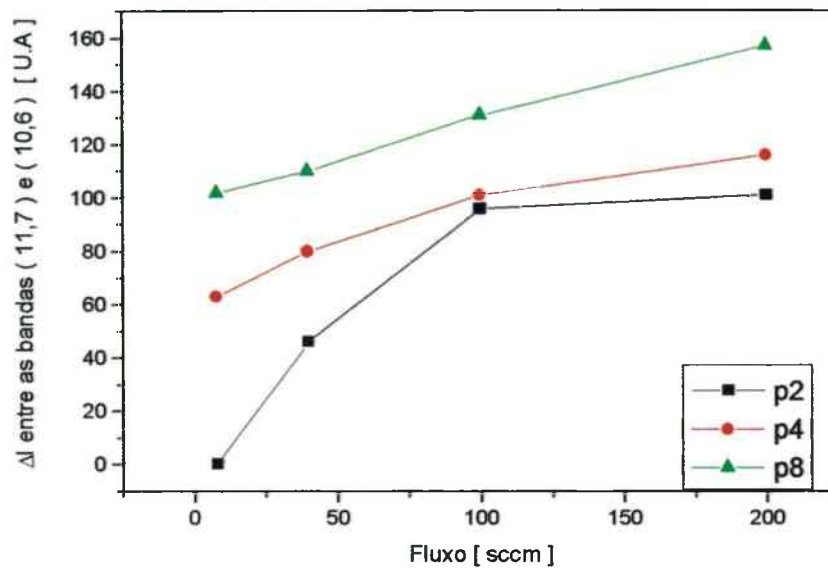


Figura 4.36 – Diferenças relativas de intensidade entre as bandas (11,7) e (10,6), em função da pressão e do fluxo.  $P_2 = 2$  Torr,  $P_4 = 4$  Torr,  $P_8 = 8$  Torr.

### 4.3.2 Nitretação na Pós- Descarga Afastada da Região Luminescente

#### ♦ *Influência do fluxo e da pressão nas Propriedades Magnéticas*

Na figura 4.37 é apresentado o comportamento do produto de energia  $(BH)_{\text{máx}}$ , polarização magnética na direção fácil ( $J_f$ ) e na direção dura ( $J_d$ ), para amostras nitretadas na pós-descarga por 2 h a 450 C, em fluxos de 8,100 e 200 sccm. Para cada valor de fluxo foram feitos ensaios em três diferentes pressões: 1, 4 e 8 Torr. Analisando os dados podemos observar um leve aumento da polarização magnética na direção fácil e

uma queda dos valores da polarização magnética na direção dura, com crescimento do fluxo e da pressão. Uma melhora significativa nos valores do produto energia é observada na pressão de 8 Torr, para os três fluxos utilizados. Os benefícios produzidos pelo aumento do fluxo, para as propriedades magnéticas, deve ser reflexo da maior disponibilidade de moléculas de  $N_2$  na superfície da amostra, como já discutido nos ensaios de nitretação por fluxo. A contribuição da elevação de pressão ao processo de nitretação deve-se ao favorecimento dos mecanismos de transferência de calor, cujo aumento de temperatura beneficiam tanto a dissociação do  $N_2$  quanto a difusão do N na rede do  $Sm_2Fe_{17}$ . Os benefícios da elevação de pressão para propriedades magnéticas são mais significativos em baixos fluxos quando, devido à pequena quantidade de moléculas disponíveis na superfície, necessita-se de maior eficiência relativa dos processos de dissociação e de difusão. Podemos ver na figura 4.37 os resultados referentes ao fluxo de 8 sccm. Observa-se uma clara tendência de melhora nas propriedades magnéticas com aumento de pressão, sendo o produto de energia o parâmetro magnético mais sensível a este aumento, crescendo aproximadamente 30 %.

Na figura 4.38 a influência do fluxo é estudada para um tempo menor (1 h) e temperaturas e fluxos maiores ( $T = 550\text{ C}$ , fluxos de 75 a 450 sccm). Comparando estes resultados com os da figura 4.37, temos um melhor desempenho das propriedades magnéticas, principalmente para fluxos superiores a 150 sccm, indicando que o aumento do fluxo e da temperatura, nessas condições, foram mais importantes que a redução do tempo de nitretação.

Comparando os resultados apresentados na figura 4.38, com os obtidos para a nitretação por fluxo, figura 4.26, percebemos que os ensaios de nitretação na pós-descarga apresentam resultados muito semelhantes aos obtidos para a nitretação por fluxo com pré-aquecimento. Isto, muito provavelmente, deve-se ao fato de que a temperatura do plasma produz pré-aquecimento do gás semelhante ao produzido pelos trocadores de calor utilizados na nitretação por fluxo.

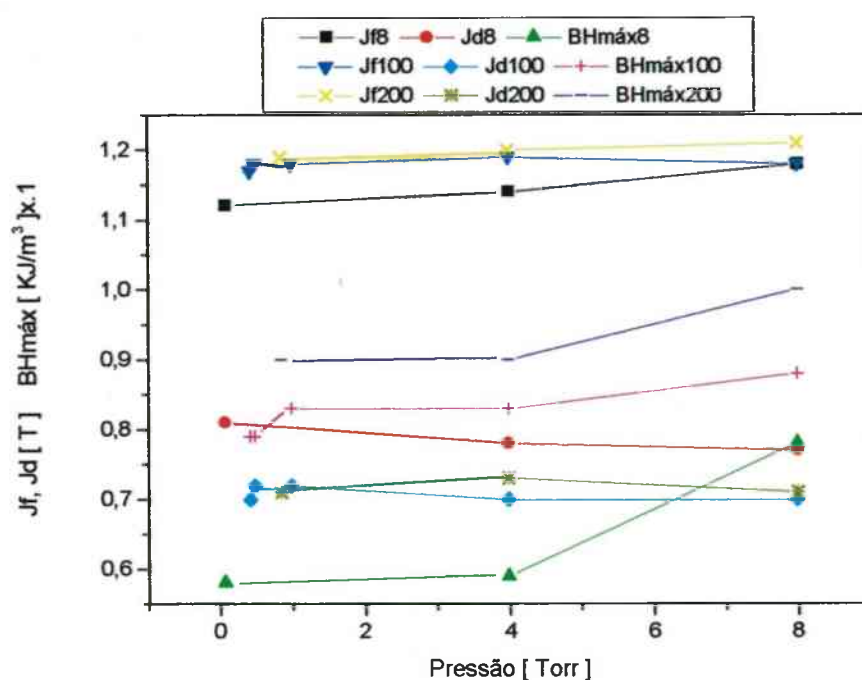


Figura 4.37 – Comportamento das propriedades magnéticas em função do fluxo e da pressão para amostras nitretadas na pós-descarga por 2 h / 450 C. (Fluxos de : 8, 100 e 200 sccm, para cada fluxo foram feitos ensaios sobre 1, 4 e 8 Torr).

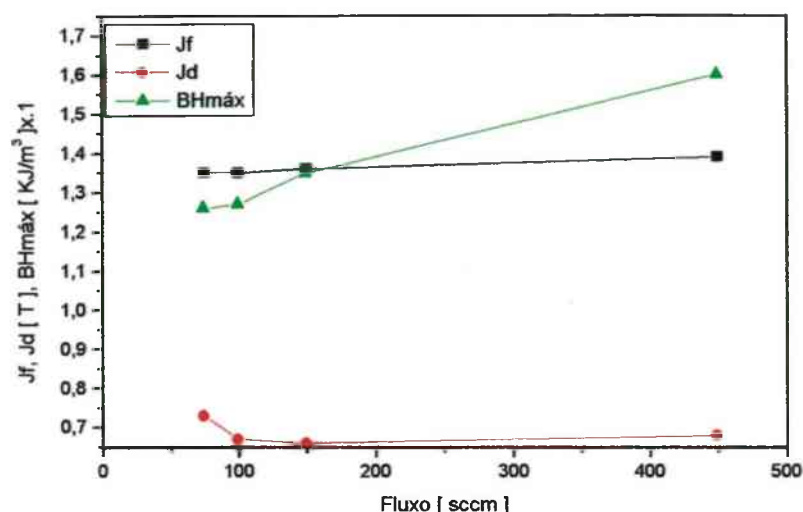


Figura 4.38 – Comportamento das propriedades magnéticas em função do fluxo, para amostras nitretadas na pós-descarga por 1 h a 550 C. Para fluxos de 75 a 450 sccm .

#### ♦ *Influência da Temperatura Sobre os Parâmetros Magnéticos*

Na figura 4.39 temos o comportamento da polarização magnética na direção fácil ( $J_f$ ), na direção dura ( $J_d$ ) e do produto de energia  $(BH)_{máx}$ , em função da temperatura em amostras nitretadas por plasma na pós-descarga por 1 h utilizando-se fluxo de 450 sccm. Os resultados apresentam um aumento nos valores de  $J_f$  e  $(BH)_{máx}$  entre 480 e 550 C. Entre 480 e 520 C temos uma queda no valor de  $J_d$ , e em seguida, entre 520 e 550 C, temos uma leve tendência de crescimento, indicando que  $J_d$  deixou de contribuir para a anisotropia, o que pode ser reflexo de início de decomposição.

A nossa hipótese para explicar a não estabilização das propriedades magnéticas a 450 C, como ocorre na nitretação convencional, é o efeito da redução da temperatura da superfície da amostra devido à ação do fluxo de gás, que atinge o pó em temperatura inferior à de equilíbrio termopar / porta amostra, fenômeno este também observado nos ensaios de nitretação por fluxo. Então, esta divergência para temperatura ótima a ser utilizada nos processos de nitretação convencional ( 450 C ) e nitretação por fluxo e por plasma ( 550 C ) ocorre porque não estamos monitorando a temperatura em que efetivamente se processa a nitretação. A temperatura de 550 C nos ensaios de nitretação por fluxo e por plasma, devido ao gradiente térmico entre a superfície e as partículas das camadas inferiores, não é representativa da temperatura real da amostra, que deve estar em média por volta de 450 C, de acordo com os dados experimentais, obtidos na nitretação convencional (figura 4.10).

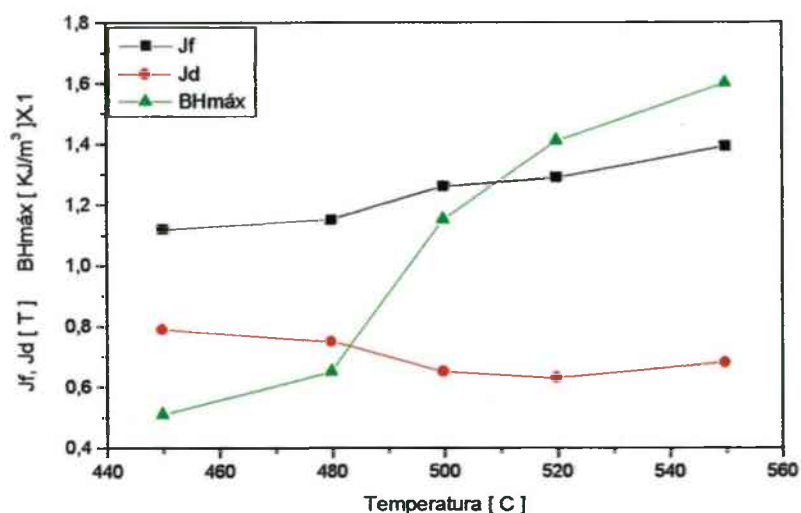


Figura 4.39 – Comportamento das propriedades magnéticas em função da temperatura para amostras nitretadas na pós-descarga por 1 h sobre fluxo de 450 sccm.

### 4.3.3 Nitretação na Pós-Descarga Próxima à Região Luminescente

A idéia de estudar a nitretação por plasma, bem próxima da região luminescente teve como objetivo principal aproveitar a maior quantidade de espécies ativas existentes nesta região, assim como utilizar o calor proveniente da descarga para o aquecimento parcial da amostra, pois átomos e moléculas atingem a superfície do pó em temperaturas elevadas.

Próximo à descarga os gradientes térmicos são importantes, devendo ser considerados no momento da escolha da posição onde será colocada a amostra. Na distância de trabalho escolhida, entre 5 e 8 mm da região luminescente do plasma, os gradientes térmicos eram menos importantes, porém a temperatura ficava em torno de 200 C, valor este abaixo do necessário para que fosse possível a nitretação (medida de temperatura efetuada com termopar encostado na base do porta-amostra, conforme mostrado na figura 4.33). Deste modo, partimos para a utilização de uma lâmpada de halogênio de 20 W, como fonte auxiliar de calor.

Nos ensaios preliminares, não tivemos mudanças importantes nas propriedades magnéticas das amostras nitretadas próximo à região luminescente. Então, passamos a mexer o pó buscando favorecer a adsorção do nitrogênio pela superfície do pó. Pois, caso o nitrogênio não fosse adsorvido rapidamente, ele poderia recombinar-se, usando a parede como terceiro corpo ( $N + N + M \rightarrow N_2$ ). Mexendo-se o pó aumentamos a área exposta ao fluxo direto de  $N_2$ , melhorando a eficiência do processo, e consequentemente passamos a obter bons valores de propriedades magnéticas.



### ◆ *Influência do Fluxo e da Temperatura nas Propriedades Magnéticas*

Na figura 4.40 apresentamos os resultados das propriedades magnéticas em função do fluxo, de amostras nitretadas por plasma em 4 etapas de  $\frac{1}{4}$  h ( tempo total 1h ) próximo à região luminescente, sendo o pó mexido entre as etapas. A temperatura na base do porta amostra é função da potência da lâmpada e do fluxo de gás ( fluxos de 150 sccm  $\rightarrow$  235 C, 250 sccm  $\rightarrow$  265 C, 350 sccm  $\rightarrow$  285 C e 450 sccm  $\rightarrow$  315 C ). Os resultados indicam uma melhora significativa das propriedades magnéticas com o aumento do fluxo e da temperatura. Comportamento semelhante também ocorre para amostras nitretadas por fluxo ( veja figuras 4.26, 4.27 e 4.28 ) e por plasma, distantes da região luminescente ( veja figuras 4.37, 4.38 e 4.39 ), sendo válidas, para explicar os resultados, as mesmas considerações feitas anteriormente.

Como foi visto no capítulo II, a difusão do N no  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  inicia-se em temperaturas superiores a 350 C. A explicação para os bons resultados obtidos no processo de nitretação por plasma próximo à região luminescente em temperaturas inferiores ( 235 a 315 C ) é que a superfície da amostra encontra-se em temperatura superior à da extremidade do termopar. Ou seja, a temperatura efetiva de nitretação deve ser medida na superfície da amostra que, para nitretação próxima à região luminescente, ao contrário da nitretação por fluxo e por plasma distante da região luminescente, é superior à de equilíbrio termopar / porta amostra. Pois na superfície da amostra, o fluxo de gás



encontra-se em temperatura alta, devido à proximidade da descarga, estabelecendo um gradiente térmico entre a superfície e as camadas de pó posicionadas abaixo.

As dificuldades para determinação da temperatura real do processo de nitretação podem ser melhor entendidas pela interpretação dos dados da figura 4.41. Nela, podemos observar o deslocamento do ângulo de difração do pico de maior intensidade do  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ , em função da temperatura medida com termopar em contato com o porta amostra, determinado por raios - x. Comparando-a com o gráfico semelhante obtido para amostras nitretadas convencionalmente (figura 4.8), utilizando a temperatura real de nitretação, podemos observar que, enquanto na nitretação por plasma uma mudança importante no valor do ângulo de espalhamento é observada para amostras tratadas a 235 C, na nitretação convencional, apenas para temperaturas superiores a 375 C, onde se inicia a difusão e a consequente expansão da rede, temos um deslocamento equivalente do ângulo de difração do pico mais intenso da fase. Estes resultados reforçam nossa hipótese de que a superfície da amostra encontra-se a temperatura superior à de equilíbrio da extremidade do termopar nos ensaios realizados próximos à região luminescente, pois na temperatura de 235 C, com base em dados da literatura [ 12 ] e nos resultados obtidos para nitretação convencional, não temos temperatura suficiente para a difusão do nitrogênio no  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ . No entanto, devido à larga barra de erros ( $\pm 0,1$ ), os valores do ângulo de difração do pico de maior intensidade do  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ , apresentados na figura 4.41, representam apenas uma tendência, necessitando de um maior número de dados caso se deseje um estudo mais aprofundado.

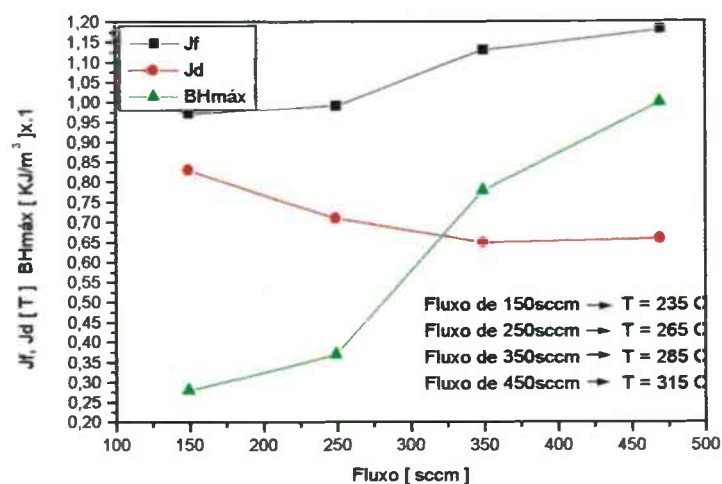


Figura 4.40 – Comportamento das propriedades magnéticas em função do fluxo para amostras nitretadas na pós-descarga por 1 h ( 4 etapas de ¼ h).

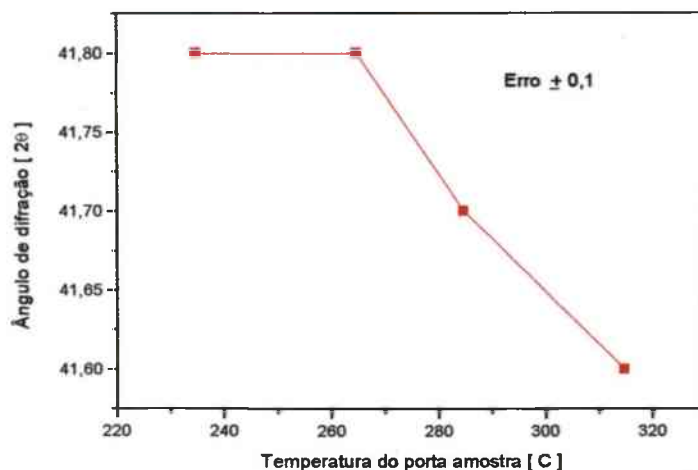


Figura 4.41 – Comportamento do ângulo de difração de raios-x ( Cu - K $\alpha$  ) do pico de maior intensidade do Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>, nitretado na pós-descarga p/ 1 h ( 4 etapas de ¼ h ) e fluxo de 450 sccm, em função da temperatura no porta amostra.

### CONCLUSÕES

## 5. CONCLUSÕES

É grande a quantidade de informações disponíveis neste trabalho. Procurando torná-las mais claras e acessíveis ao leitor e antes de apresentar uma síntese das principais conclusões, faremos uma breve exposição das informações mais relevantes. Em seguida, faremos nossas sugestões para trabalhos futuros.

Os valores das propriedades magnéticas obtidos para amostras de  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  nitretado convencionalmente, estão dentro da faixa de valores apresentados na literatura, sendo referência para o estudo comparativo com os processos de nitretação por fluxo e por plasma na pós-descarga. Porém, para uma comparação dos nossos resultados com os de outros pesquisadores é necessária a padronização das condições de processamento. Wendhausen [ 47 ] , por exemplo, realizou seus ensaios em um reator que permitia efetuar desde o processo de moagem mecânica até o fim do processo da nitretação da liga sob atmosfera controlada.

Considerando que o objetivo de nosso trabalho é verificar a eficiência relativa dos diferentes processos de nitretação investigados e em condições semelhantes, é desnecessário um alinhamento de procedimentos com outros pesquisadores, que visam a otimização de resultados. No entanto podemos afirmar que, para nossas condições de trabalho, a não utilização de sistemas mais sofisticados e, portanto de mais alto custo, não prejudicou significativamente os valores das propriedades magnéticas obtidos.

Utilizando-se a técnica de nitretação por fluxo é possível reduzir o tempo de nitretação em relação à nitretação convencional. Nossa conclusão é que isso deve-se ao

melhor suprimento de  $N_2$  na superfície a ser nitretada, contribuindo para que a superfície do pó mantenha-se saturada em  $3N/Sm_2Fe_{17}$ . No entanto, o fluxo de gás atinge a amostra em temperatura inferior à de equilíbrio termopar / porta amostra, reduzindo a temperatura da superfície e criando um gradiente térmico entre ela e as partículas das camadas inferiores, que se encontram em equilíbrio com a fonte de calor ( forno elétrico ). A redução de temperatura, principalmente nas partículas da superfície, torna mais lento o processo de nitretação.

A estabilização das propriedades magnéticas observada a 450 C para amostras nitretadas convencionalmente (veja figura 4.10), não ocorre quando trabalhamos com nitretação por fluxo ( veja figura 4.28). Nossa conclusão é que isso é reflexo do efeito da redução da temperatura da superfície do pó devido à ação do fluxo. Então, torna-se necessária a utilização de temperaturas mais altas no porta amostra ( até 550 C ) para compensar as perdas de calor produzidas pelo fluxo na amostra. Na verdade, a temperatura efetiva do processo de nitretação é inferior a 550 C. No entanto, a medida da temperatura real de nitretação não é uma tarefa trivial, pois não temos equilíbrio térmico entre a superfície da amostra e a base do porta amostra. Apesar destas dificuldades e com base nos dados experimentais, podemos concluir que esta temperatura encontra-se no intervalo de 450 C (temperatura ótima para o processo de nitretação convencional) e 550 C ( temperatura medida pelo termopar no porta amostra de platina ).

Não temos como controlar os gradientes térmicos formados devido à ação do fluxo, todavia podemos reduzi-lo fazendo-se o pré- aquecimento do gás.

Na figura 5.1 apresentamos, no mesmo gráfico, os resultados dos ensaios da nitretação por plasma ( 1 h, fluxo de 450 sccm ) e de amostras nitretadas convencionalmente ( pressão inicial de 600 Torr ). Os resultados da nitretação por plasma representam ganho de eficiência em relação ao tempo de processamento, pois é possível atingir rapidamente os valores de saturação dos parâmetros magnéticos. Para a nitretação convencional são necessárias pelo menos 10 h de processamento para que sejam atingidos os mesmos valores obtidos em 1h de nitretação por plasma.

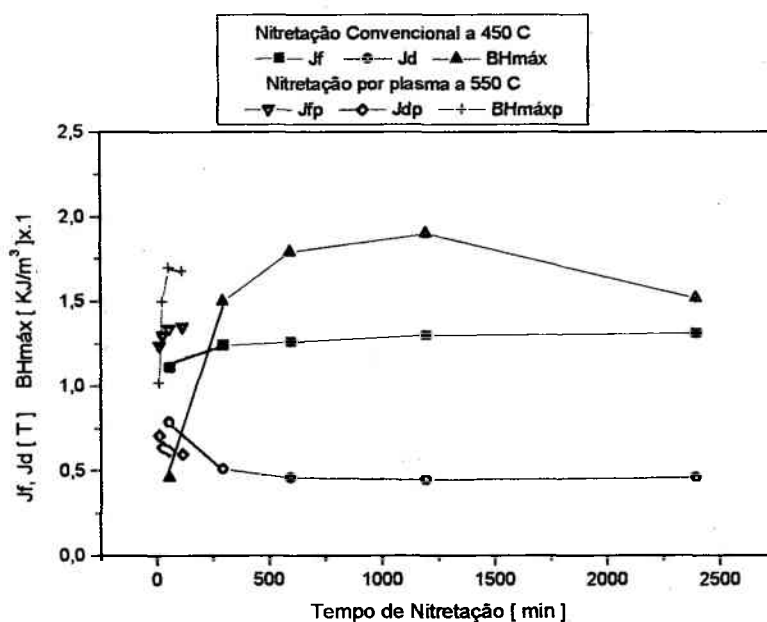


Figura 5.1 - Comparação entre os processos de nitretação convencional ( pressão: 600Torr ) e o processo de nitretação por plasma na pós-descarga ( fluxo de N<sub>2</sub>: 450 sccm, pressão: 10 Torr )

Um fato bastante interessante observado foi a semelhança dos resultados obtidos na nitretação por plasma e por fluxo pré - aquecido. Nossa hipótese para explicar estes resultados é que o nitrogênio atômico gerado pelo plasma (no máximo 1%) não influencia de modo mais significativo as propriedades magnéticas do  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ . Isso porque, para nossas condições de trabalho, já temos abundância relativa de nitrogênio atômico, obtida por adsorção química, o suficiente para que seja mantida constante a concentração de nitrogênio na superfície da amostra ( $3 \text{ N} / \text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ ).

O aumento do fluxo eleva a quantidade de moléculas que atingem a superfície da amostra, aumentando a probabilidade da superfície manter-se saturada. Porém, fluxos muito altos provocam maior perda de calor na superfície da amostra. A escolha do valor ótimo será uma decisão de compromisso, que dependerá da temperatura de trabalho e da geometria do reator.

A elevação da pressão nos ensaios de nitretação por plasma e por fluxo favorece a transferência de calor (pelo mecanismo de condução), cujo aumento de temperatura beneficia tanto a dissociação do  $\text{N}_2$  quanto a difusão do N na rede do  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ . Os benefícios da elevação de pressão para as propriedades magnéticas são mais significativos em baixos fluxos, quando devido à pequena quantidade de moléculas disponíveis na superfície em nitretação, necessita-se aumentar a probabilidade de sucesso do processos de dissociação e criar condições que favoreçam a difusão. Para o mesmo fluxo o aumento de pressão beneficia os processos de dissociação e difusão, porque aumenta o número de moléculas que atingem a superfície do pó.

Tentamos uma série de alternativas de pré-aquecimento do gás, utilizando trocadores de calor metálicos e cerâmicos. O plasma, todavia, foi a técnica mais eficiente devido a melhor uniformidade do pré- aquecimento.

A nitretação por plasma, próxima à região luminescente, permite o aproveitamento do calor proveniente da descarga. Porém, como o plasma atinge a superfície da amostra em temperatura superior à de equilíbrio termopar / porta amostra, possui o inconveniente de criar gradiente térmico entre a superfície da amostra e as partículas das camadas inferiores.

Os resultados de nitretação por plasma, próxima à região luminescente, apresentaram melhora significativa mexendo-se o pó, devido a melhor uniformidade do processo de nitretação. Nesses ensaios, o pó foi mexido apenas 4 vezes, e para isto foi necessário abrir o reator.

#### **Síntese das conclusões:**

- 1 – Nossos valores de propriedades magnéticas para amostras de  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ , nitretadas convencionalmente, são compatíveis com os resultados disponíveis na literatura e servem como referência para o estudo comparativo com os processos de nitretação por plasma e por fluxo.
- 2 – Utilizando-se a técnica de nitretação por fluxo, é possível reduzir o tempo de nitretação em relação à nitretação convencional.



- 3 – Com a redução da temperatura na superfície da amostra devido à ação do fluxo, necessita-se de temperatura superior a 450 C ( no porta amostra ) no processo de nitretação por fluxo.
- 4 – A temperatura efetiva na nitretação por fluxo encontra-se no intervalo entre 450 e 550 C.
- 5 – A nitretação por plasma é mais eficiente, em termos de tempo de processamento, numa razão de aproximadamente 10/1 em relação a nitretação convencional.
- 6 – A elevação de pressão nos ensaios de nitretação por fluxo e por plasma favorece a nitretação do  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ , sendo o efeito mais significativo para baixos fluxos.
- 7 – O plasma é mais eficiente para o pré-aquecimento do gás porque permite maior uniformidade no pré-aquecimento.
- 9 – A nitretação por plasma, próxima à região luminescente, melhora a eficiência se o pó for mexido durante o processamento.

#### **Sugestão para trabalhos futuros:**

Técnicas que permitam a redução tão significativa dos tempos de processamento do  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ , como a nitretação por plasma e por fluxo, devem ser estudadas mais detalhadamente de modo que as dificuldades e limitações ainda existentes, como a utilização de massas pequenas nos ensaios, possam ser superadas.

Uma maneira de reduzir o tempo de nitretação do  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  é, como já visto e discutido no trabalho, a redução do tamanho de partícula do pó utilizado. Porém, isto

levará a uma maior oxidação e decomposição da liga. Desta forma, torna-se interessante o estudo da utilização de misturas gasosas que possam ajudar na limpeza da amostra, reduzindo a quantidade de oxigênio. Alguns pesquisadores recomendam a utilização de descargas de misturas gasosas com pequenas quantidades de  $H_2$ ,  $NH_4$  ou  $CH_4$  [78,79], quando se deseja uma melhor limpeza da superfície metálica em tratamento.

Além dos possíveis benefícios devido à melhor limpeza da amostra, a utilização de hidrogênio ou amônia melhora a difusividade efetiva, porque dá origem a trincas que facilitam o processo de difusão [80]. Segundo Ricard [78] uma pequena mistura adicional de  $H_2$ , menor que 1%, poderá aumentar substancialmente a concentração dos átomos de nitrogênio na descarga [81].

Para que os possíveis benefícios, advindos do uso destas misturas gasosas, possam contribuir de modo efetivo para o processamento do  $Sm_2Fe_{17}$ , é necessário o desenvolvimento de um sistema que permita que o pó seja mexido continuamente durante todo o processamento, tanto na nitretação por fluxo quanto na nitretação por plasma, permitindo uma distribuição uniforme de temperatura e do nitrogênio disponível para a difusão.

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

## Referências Bibliográficas

---

### 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CULLITY, B.D., Introduction to Magnetic Materials, Addison – Wesley, Reading, Massachusetts, 1972.
- [2] MITCHELL, I. V. and COEY, J. M. D., Ed, Avances in Permanent Magnet Technology, Elsevier Applied Science, London, 1992.
- [3] SCHAEFER, H.N.R., Eletricidade e Magnetismo, Imprensa Universitária da UFSC, 1982.
- [4] FEYMAN, R.P., LEIGHTON, R.B., SANDS, M., The Feynman – Lectures on Physics, Addison – Wesley Publishing, 1975.
- [5] CHIKAZUMI, S., Physics of Magnetismo, Krieger Publishing Company, Malabar, Florida, 1978.
- [6] BLEANEY, B. I. and BLEANEY, B. , Electricity and Magnetism, Oxford University Press, New York, 1994.
- [7] JILES, D., Introduction to Magnetism and Magnetic Materials, Chapman & Hall, 1991.
- [8] ASM, METALS HANDBOOK series, Ninth Edition, vol. 3, Properties and Selection Special Purpose Metals, Ohio, 1985.
- [9] EBERHARD, A., REPPEL, G. W., RODEWALD. W., WARLMONT, H., The International Journal of Powder Metallurgy, 25 ( 4), 1989, p. 319 – 335.
- [10] KITTEL, C., Introduction to Solid State Physics John, Wiley & Sons, Inc. New York, 1986.

- [11] PARKER, R. J., Advances in Permanent Magnetism, John Wiley & Sons, New York, 1990.
- [12] COEY, J.M.D., Ed., Rare – Earth iron Permanent Magnets, Oxford Science Publications, New York, 1996.
- [13] STRNAT, K. J., HOFFER, G., Preparation of  $\text{Sm}_2\text{Co}_5$  Permanent Magnets, J. Appl. Phys., 1967, v. 38, p. 1001- 1002.
- [14] BUSCHOW, K.H.J., NEASTEPAD, P. A., WESTENDORP, F. F. , Preparation of  $\text{Sm}_2\text{Co}_5$  Permanent Magnets, J. Appl. Pys., 1969, v. 40, p. 4029 – 4032.
- [15] DAS, D.K., IEEE Tras. Magn., Cobalt – Samarium Magnets with High Energy : Review of Cobalt Rare Earth Permanent Magnet, 1969, v. 214.
- [16] MARTIN, D.L. AND BENZ, M.G., Cobalt nº 50 (11), 1971.
- [17] CECH, R. E., Cobalt-Rare Earth Intermetallic Compounds Produced by Calcium Hidride Reduction of Oxides, J. Metals, 1974, v. 26, p. 5
- [18] HADFIELD, D.; Modern de Developments in Powder Metallurgy, International Powder Metalurgy Conference, Toronto, Canadá, 1984, v.17, p. 657 – 670.
- [19] BUSCHOW, K.H. J., Editor, Handbook of Magnetic Materials, North – Holland, Netherlands, 1993, v. 7
- [20] SAGAWA, M., FUJIMURA, S., TOGAMA, N. et al, New Material for Permanent Magnets Based on Neodymium and Iron, J. Appl. Phys. 1984, v. 55, p.2083.
- [21] JUNIOR, W.R. ,Produção da Liga Ternária Nd – Fe – B via Redução Difusão, Dissertação de Mestrado, UFSC, 1992.

- [22] WENDHAUSEN, P. A. P., Tecnologia de Produção de ímãs  $\text{SmCo}_5$ ,  
Dissertação de Mestrado, UFSC, 1990.
- [23] CHAO, K.X. , Magneto Crystalline Anisotropy and Magnetic Phase,  
Transition in R – T Intermetallic Compounds, Dissertation, Technische  
Universitat Wien, 1991.
- [24] COEY, J.M.D., and SUN, H., Improved Magnetic Properties by Treatment of  
Iron-Based Rare Earth Intermetallic Compounds in Ammonia, J. Magn.  
Mater., 1990 , v. 87, p. 251.
- [25] O'DONNELL, K., Comunicação Privada, 1991.
- [26] MULLER, K. H., CAO, O, DEMPSEY, N. M. et al. ,  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  Interstitial  
Magnets, J. Appl. Phys. 79 (8), 1996, p. 5045 – 5050.
- [27] MAHAN, B.M e MYERS, R.J., Química – Um Curso Universitário, Editora  
Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1997.
- [28] BONDER, G.C., Principles of Catalysis, The Chemical Society, Burlington  
House, London, 1968.
- [29] ZANGWILL, A., Physics at Surfaces, Cambridge-University Press,  
Cambridge, USA, 1992
- [30] KITTEL, C., Introdução à Física do Estado Sólido, Guanabara Dois, R.J.  
1978.
- [31] REED HILL, R.E., Princípios da Metalurgia Física, Guanabara Dois, 1982.
- [32] UCHIDA, U., KOIKE, V., KAMADA, K. et al , Effect of Particle Size on The  
Diffusion of N in  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ , 7 th Int. Symposium On Magnetic Anisotropy  
& Coercivity in Re – TM Alloys, Camberra ,1992, p. 331.

- [33] LANDOLT – BORNSTEIN, Diffusion in Solid Metals and Alloys, Bd 26, ed. H. Mehrer, Springer – Verlag, Berlin, 1990.
- [34] SKOMSKI, R, Comunicação Privada, 1994
- [35] CRISTODOULOU, C. N. and TAKESHITA, T., Nitrogenation of  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ : Mechanism, Phases and Stability, J. Alloys Comp. 202, 1993 , p. 173.
- [36] CRISTODOULOU, C.N. and KOMADA N. J., Atomic Diffusion Mechanism and Diffusivity of Nitrogen Into  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ , Appl. Phys. 76 (10), 15, 1994.
- [37] COEY, J. M. D. ; SKOMSKI, R. and WIRTH, S. ; Gas Phase Interstitial Modification of Rare Earth Intermetallics, IEEE Trans. Magn. ,1992, v.28, p. 2332.
- [38] SKOMSKI, R. and COEY, J. M. D., J. Appl. Phys., Nitrogen Diffusion in Samarium - Iron (  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  ) and Local Elastic and Magnetic Properties , 1993, v. 73, p. 7602.
- [39] UCHIDA, H. – H., UCHIDA, H., YANAGISAWA, T. et al, Reaction Kinetics of  $\text{N}_2$  Adsorption by  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ , Journal of. Alloys na Compounds, 1993, v. 196, p. 71.
- [40] WENDHAUSEN, P. A. P., GEBEL, B. , ECKERT, D et al, Effect of Milling on The Magnetic and Microstructural Properties of  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  Permanent Magnets, J. Appl. Phys. 75 (10), 1994 .
- [41] WENDHAUSEN, P. A. P., GEBEL, B., DEMPSEY, N. M. et al, Preparation of Coercive  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  by HDDR, 13 th Int. Workshop on RE Magnets & Their Aplications, Birmingham, 1994 , p. 831

- [42] KOBAYASHI, K., IRIYAMA, T. and YAMAGUCHI, T. Magnetic Properties of the Single Magnetic Domain Particles of  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  Compounds, Journal of Alloys and Compounds, 1993, v. 193, p. 235 –238.
- [43] CRISTODOULOU, C.N. and TAKESHITA, T.; J. Alloys Comp., 190, 1992, v. 190, p. 41-48.
- [44] KUBASCHEWSKI, O. ; " Fe – Sm; IRON – Samarium " ; p. 104 – 105 of volume IRON – Binary Phase Diagrams; Springer – Verlag, 1982.
- [45] IRIYAMA, T., KATO, H. and NAKAGAWA, Y. , Effect of Nitrogen Content on Magnetic Properties of Samarium Iron Nitride (  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  ), J. Magn. Mater 57, 1992.
- [46] RODE WALD, W., WALL, B., KATTER, M. ; VELICESCU, M. et al., Microstructure and Magnetic Properties of Zinc- or Sn-bonded  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  Magnets, J. Appl. Phys. 73 (10), 1993, p. 5899.
- [47] WENDHAUSEN, P.A.P., Magnetische Hartung Intertitieller Samarium – Eisen – Verbindungen, Dissertation, Technischen Universitat Dresden , Dresden, 1995.
- [48] KATTER, M., WECKER, J., KUHRT, C. et al., Magnetic Properties and Thermal Stability of  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  With Intermediate Nitrogen Concentrations, Journal of Magnetism e Magnetic Materials , 1992, v. 117, p. 419-427.
- [49] KOBAYASHI, K., Some Aspects of The Present Status of  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  Nitrides, 13 th Int. Workshop on RE Magnets & Their Applications, Birmingham, 1994, p. 717.



- [50] CHAPMANN, B. N. , Glow Discharges Processes, Sputtering and Plasma Etching, John Wiley & Sons; Canadá, 1980.
- [51] CHIAN, A. C. L. e Reusc,F.M. , Física do Plasma , Editora da Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro, 1979.
- [52] FONTANA, L.C., Nitretação Iônica em Aços de Baixo Carbono, Dissertação de Mestrado, UFSC, fev. 1991.
- [53] LAWALL, I. T., Nitretação por Plasma do Aço ABNT 4340, Dissertação de Mestrado, UFSC, set, 1991.
- [54] MALISKA, A. M.,Influência de Elementos da Liga e do Oxigênio no Processo de Nitretação por Plasma em Aços Sinterizados, Tese de Doutorado UFSC, 1995.
- [55] MUZART, J.L.R , Notas de aula,1995.
- [56] BROKMAN, A and TULER, F.R., A Study of The Mechanisms of Iron Nitriding by The Application of a Magnetic Field, J. Appl. Phys. 51 (1), 1981.
- [57] MICHEL, H., Nitruration de Surfaces Metalliques, Journee D'etude, Oleron 87, 1987, p. 21 - 25.
- [58] MARTINS, J.M., Cementação em Plasma: Teoria, Pratica e Benefícios Industriais , Revista Metalurgia & Materiais, 1994, p. 590 - 601.
- [59] BATISTA, V. J, SILVA, J.H.E.; KLEIN, A N et al., Desenvolvimento do Processo de Sinterização por Plasma: Estudos Preliminares, 50º ABM, São Paulo, 1995. V.3.
- [60] SOUZA, A . R. ; Comunicação verbal,1999.

- [61] COITOUT, H., CERNOGORA, G. and MAGNE, L., Nitrogen Atoms and Triplet States  $N_2 (B^3\Pi_g)$ ,  $N_2 (C^3\Pi_u)$  In Nitrogen Afterglow, J. Phys III; France 5, p. 203 – 207, 1985, p. 203 – 207.
- [62] HUDIS, M., Study of Ion - Nitriding, J. Appl. Phys., 1973, v. 44, 1489 - 1498
- [63] MOISAN, M., ZAKR ZEWSKI, Z. and PANTEL, R., Radial Distribution of The Excited Atoms Density In Plasma Column Produced by Surface Wave, J. Phys. D., 1979, v.12, p. 219.
- [64] SOUZA, A .R.,PAGNON, D. e MUZART, J.L.R., Perfis Radiais do  $N_2 (C^3\Pi_u)$  e  $N_2^+ (B^2\Sigma_u^+)$  Numa Descarga de  $N_2$  Gerada por Ondas de Superfície, Rev. Bras. Apl. Vac., 1987, v. 7, N<sup>os</sup> 1 e 2, p. 60 – 68.
- [65] PINTO, A. V. A. and TAYLOR, T. R.,  $N_2$  Plasma Source Using Direct Injection of Microwaves from a Domestic Oven Magnetron Into a Cylindrical Cavity, XIX CBRAVIC, Campinas – SP, 1998.
- [66] MOISAN, M. and PELLETIER, J. , Microwave Excited Plasmas, Elsevier, Amsterdam, 1992.
- [67] MOISAN, M, FERREIRA, C. M., HAJLAOUI, Y. et al , Properties and Aplications of Surface Wave Produced Plasma, Rev. Phys. Appl., 1982, v.17, p. 707-727.
- [68] THUMMLER, F. and OBERACKER, R., Introduction to Powder Metallurgy, The Institute of Materials, London, 1994
- [69] GERMAN, R. M., Powder Metallurgy Science, The Pennsylvania State University, Second Edtion, 1994.
- [70] MANUAL TÉCNICO SEMER, Manutenção de Microondas, 1991.

- [71] FONER, S., Versatile and Sensitive Vibrating-Sample Magnetometer, Rev. Sci. Instrm., 1959, v. 30, p. 548 – 557.
- [72] Catálogo da LDJ Electronics Inc., VSM modelo 9600, 1993.
- [73] EVETTS, JAN, Editor, Magnetic & Superconducting Materials, Pergamon Press, 1992
- [74] MARCONDES, P.V.P; Estudo do controle das propriedades magnéticas de Liga à base de Terras – Raras, Pr (Nd) – Fe – B – Cu, por forjamento uniaxial a quente, Tese, UFSC, 1995
- [75] KOIKE, V., KAMADA, K., UCHIDA, H. et al. , Formation of  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  Using  $\text{N}_2 + \text{H}_2$  Mixture Gas ,12 th Int. Workshop on Re Magnets & Their Applications,1992.
- [76] PINTO,A.V.A; TAYLOR, T. R.; LEITE, J.P. et al. , Desenvolvimento de um Moinho Vibratório para Estudo de Influência da Moagem Sobre as Propriedades Magnéticas ,Reunião Especial da SBPC, Blumenau, 1997.
- [77] PINTO,A.V.A, TAYLOR, T. R., LEITE, J.P. et al, Desenvolvimento de um Procedimento de Aferição para Avaliação do Desbalanceamento da Liga  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  pela Quantificação do Ferro Presente no Material, 49º Reunião Anual da SBPC, Belo Horizonte, 1997.
- [78] RICARD, A ., OSEGUERA – PENA, J. E., MICHEL, H., GANTOIS, M., Active Species In Microwave Post - Discharge for Steel-Surface Nitriting, IEEE Transaction on Plasma Science, 1990, v. 18 (6), P. 940 – 944.
- [79] Ricard,A, Comunicação Verbal, Florianopolis, 1998.

- [80] CHRISTODOULOU, C. N and KOMADA, N, Anisotropic Atomic Diffusion Mechanism of N, C and H Into  $\text{Sm}_2\text{Fe}$ , Journal of Alloys and Compounds, 1995, v.222, p. 27 – 32
- [81] GORDIETS, B., FERREIRA, C. M. , PINHEIRO, M. J. et al., Self-Consistent Kinetic Model of Low Pressure  $\text{N}_2 - \text{H}_2$  Flowing Discharges II – Surface Processes and Densities of N, H,  $\text{NH}_3$  species, em publicação, 1998.

## ANEXO I

# N<sub>2</sub> PLASMA SOURCE USING DIRECT INJECTION OF MICROWAVES FROM A DOMESTIC OVEN MAGNETRON INTO A CYLINDRICAL CAVITY.

Abio V A Pinto and Ted Ray Taylor

Depto. Física - LabMat, UFSC.  
Campus Universitário - Trindade  
Caixa Postal 476  
88040-900 - Florianópolis, SC - Brazil  
e-mail: abio@labmat.ufsc.br

Keywords: Plasma ,generator, microwave, magnetron,.

## ABSTRACT

*Using a domestic oven magnetron we designed: circuits, mechanical set up and microwave protection to obtain a plasma generator within which discharges could be sustained. The resonant cavity is a hollow cylindrical Cu-conductor and a quartz discharge tube is inserted through holes perpendicular to the cavity axis. The microwave generator and cavity set up are surrounded by a grounded Faraday cage that reduces microwave leakage below a few  $\mu W$ , outside the cage.*

## 1. INTRODUCTION

In the last fifteen or twenty years, plasma research (basic science and application) have drastically improved their competitiveness position in laboratories and industries around the world.

Basic plasma science covers a broad specter of physics research: nuclear fusion, topological magnetic field lines, charged particle orbit, MHD theory, plasma waves and instabilities, gas kinetic methods, etc. [1]. On the other hand the impact caused by plasma applications, or plasma-aided manufacturing in the gross sense, puts that technology at the head of a vast range of industrial application. It has direct application to: semiconductor fabrication, materials synthesis, sintering, polymers, anticorrosion coatings, machine tools, metallurgy, electrical and electronic devices, hazardous waste removal, high-performance ceramics, etc. [2].

The huge range of competitive plasma usage has encouraged, or just forced, a lot of people in laboratories / industries to begin some sort of plasma activity. As result of that broad work, in the last years, some significative progress have been made in plasma usage, both conceptual and material processing, but as is common a lot of news questions arise. The perspective is that plasma research will grow and involve more and more people. From that point of view, and not to be at margin of the process, it is important that every laboratory

should have access to the minimal equipment to start some kind of work in plasma research.

It is not our propose to discuss here any essential concept on plasma matter or what is the best choice of plasma configuration for a specific application using a tailored equipment. The goal of this work is present a home made inexpensive experimental set up which is capable of generating and sustaining a plasma. The essential point is that to begin plasma usage one must have a plasma source. Because of superior efficiency [3] and purity (in opposition to low efficiency and electrode contamination present in dc discharges) high-frequency discharges are preferred for plasma usage. Depending on power output the cost of a plasma source ranges from US\$ 15000 to US\$ 20000. Although this price is not truly expensive it is not very cheap. The microwave plasma source described here can be made operational for less then a tenth of a commercial one.

## 2. FOUNDATION AND DESIGN

A microwave plasma source is a device in which a microwave discharge is employed to yield a plasma of the desired physical properties. A operational source must satisfy three mains requirements : a) filling discharge tube with required gas, pressure and flow rate; b) a electro-magnetic field to initiate and sustain the discharge; c) ensuring an efficient power transfer from the microwave source to the plasma [4].

Figure 1 shows a schematic block diagram of our experimental set up. The 'operational source' is inside of dashed square (Faraday Cage). It contain the mains requirements of the previous statement: item a) corresponds to the quartz tube (QT, inner radius = 5 mm and wall of 1 mm); item b) corresponds the magnetron (M, frequency  $\nu = 2.45$  GHz) and item c) is related to the cavity (C). The other components in the figure are: the gas cylinders N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> (G); mass flow control (F, Edwards Mod. 825S-B) ; valve (V); thermometer (T);

baratron (B, MKS Type 122B); vacuum pump (VP, Leybold-Heraeus D-8); power source (PS, see the electric circuit in the appendix A); and air compressor (AC, air is injected into cavity to help to avoid over heating). Though it is not shown in figure 1, to avoid overcrowding of graphic information, there are two fans that help remove heat from the system. One is blowing air

which is carefully polished to improve the conductivity (assumed to be infinite). It is constructed so that the end faces are plane and perpendicular to the axis of the cylinder as possible. To permit adjustment to optimize assumed parameters a resonant cavity must have at one end a piston to allow tuning by varying the length. The cylindrical cavity shown in figure 2, has

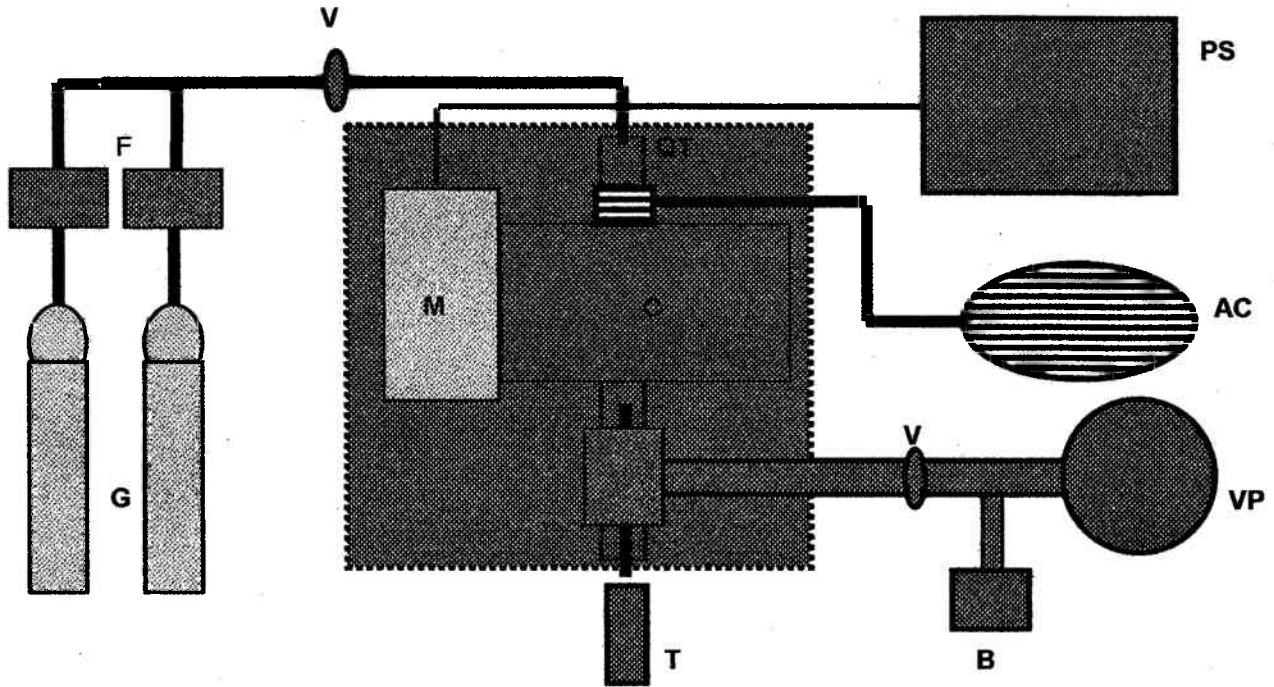


Figure 1 Schematic setup for details see the text.

over the cavity and other is aspirating air over the magnetron.

Let us turn attention to the cavity, the heart of our system where the power is transferred from microwave source to the plasma. A careful proper design of the cavity is fundamental to maximize the power transfer from microwave generator to the plasma. The plasma source's efficiency is defined as the fraction of the power delivered by the generator at the source input which is absorbed by the plasma. To minimize losses on the cavity we must: a) tune it (geometry adjusting), for impedance matching to minimize power reflection; b) avoid radiation escaping to the surrounding space; c) make as negligibly small as possible the loss in the dielectric (quartz tube) which contains the plasma.

Although an electromagnetic cavity resonator can be any shape whatsoever [5], the easiest to make is one which is produced by placing end faces on a length of a cylindrical wave guide. The cavity was made of copper

inner radius  $R = 42.5$  mm and length  $d = 180$  mm. The initial adjustment of the cavity, to the lowest transverse electric mode ( $TE_{1,1,1}$ ), has a resonance frequency given by [5]:

$$\omega_{111} = 1.841c[(1 + 2.912 R^2/l^2) / (\mu\epsilon R^2)]^{1/2}$$

For a domestic microwave magnetron: we have  $\omega = 2\pi\nu = 2\pi (2.45 \cdot 10^9 \text{ Hz}) = 1.54 \cdot 10^{10} \text{ Hz}$ . Using that value and the radius ( $R = 42.5$  mm) in the previous equation we find the length of the resonant cavity to be  $l = 114$  mm. The effective (real) resonance length, for the actual non ideal parameters will be adjusted with the movable end of the cylinder.

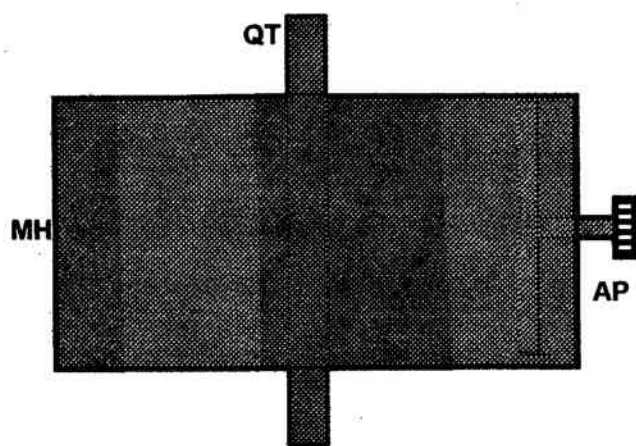


Figure 2 Detail of the cavity. (QT) quartz tube, (MH) magnetron head; (AP) adjustable piston.

### 3. EXPERIMENTAL

To provide tuning, with constant frequency we vary the separation of the end faces of the cavity by adjusting the piston position (AP), fig. 2, and monitor the integrated glow intensity of the discharge using emission spectroscopy (Jobin Yvon HR 640 spectrometer) in the quartz tube (QT). Figure 3 shows the result of varying the cavity length.

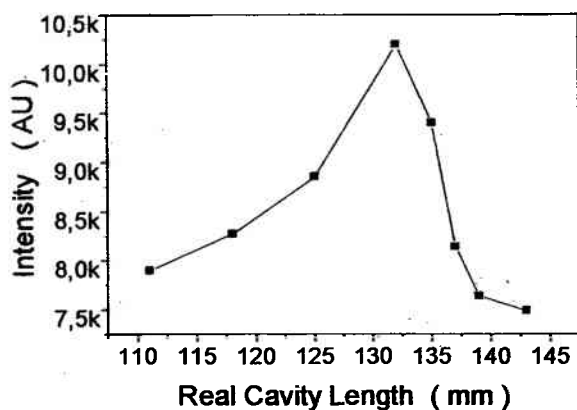


Figure 3 Integrated intensity of the glow as a function of the cavity length.

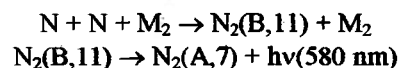
For our proposes, our choice was to fix the cavity length  $l = 130$  mm with the quartz tube in the middle of the cavity. During all experiments the geometry was not changed and we could explore the influence of the gas flux, pressure and cavity incident power generating and sustaining a plasma discharge.

To control the power delivered from magnetron we introduce in the filament circuit a power potentiometer

( $10 \Omega / 300 \text{ W}$  - Rpot in appendix A). This is not a perfect trick, because some deviation from standard magnetron frequency happen, but the plasma is not sensible enough to compromise the discharge. To start the discharge we always use the maximum power from magnetron, low flux (20 - 30 sccm) and pressure (100 - 150 m torr). Just after the discharge begins flux and pressure can be set to a previously selected value. In our experimental conditions the limits values are: flux 200 sccm and pressure 10 Torr. If the pressure is higher than 10 Torr the discharge turn off. Out of that extreme condition it is always possible to reduce delivered power from magnetron (using the Rpot) and still sustain the discharge.

### 4. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 4 shown a emission spectre in a nitrogen afterglow discharge at the following conditions: flux 200 sccm and pressure 9 Torr. The post-discharge with N atoms (called the active species) is characterized by a specific yellow afterglow following the reaction [6]:



The enhancement of emission from  $\text{N}_2(\text{B},11)$  state compared to that of other  $\text{N}_2(\text{B},v')$  levels is characteristic of N atoms in the post discharge.

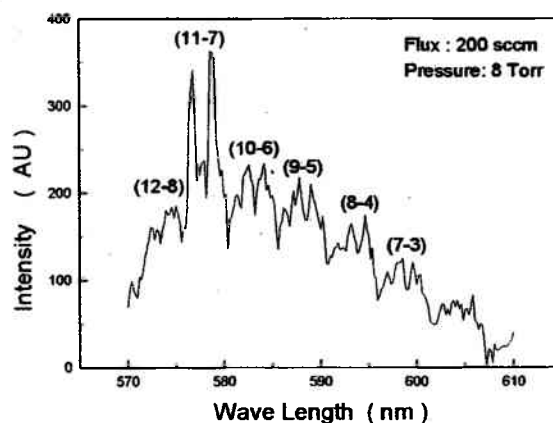


Figure 4.  $\text{N}_2$  emission spectre afterglow with  $\text{N}_2(\text{B},v')$  bands as identified from [6].

If the microwave input power at the tube is constant, we could investigate dependence of the production of active species as a function of the flux and of the pressure by monitoring the emission intensity of the  $\text{N}_2(\text{B},11)$  state compared with other  $\text{N}_2(\text{B},v')$  levels. For our present proposes we measure the difference between the intensities of the (11-7) and (10-6) bands, which in



figure 5 we call the Band Difference Intensity, and plot as a function of flux and pressure.

The Figure 5 shows for three different pressure (p2, p4, p8 mean pressure of 2, 4 and 8 Torr respectively), how the Band Difference Intensity depends on  $N_2$  flux.

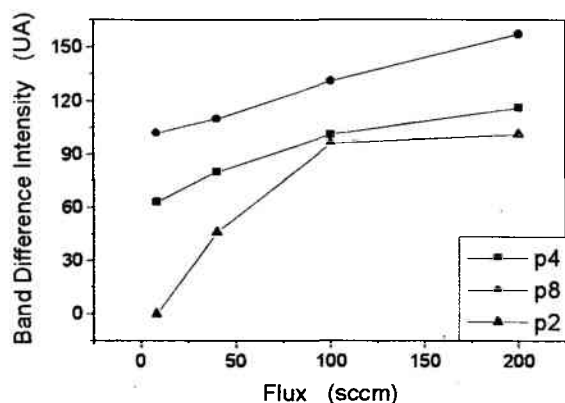


Figure 5. Difference of intensity between adjacent spectre bands. p2, p4, p8 mean pressure 2, 4 and 8 Torr respectively.

From Figure 5 it is clear that active species production is an increasing function of the pressure and flux.

## 5. CONCLUSION

The plasma generator, developed from a magnetron used in domestic microwave ovens, reported in this work is economic and an effective option to begin activity in plasma research. A serious limitation is that we could not measure the efficiency of the power transfer from microwave generator to plasma discharge. On the other hand we can infer from tests presented that the system performs satisfactorily for the production of N active species. At the moment tests with other gases are begins performed and preliminary results show that it will be effective also for plasma generation.

## 6. REFERENCES

1 - J.L. Delcroix in *Microwave Excited Plasma* - edited by M Moisan and J Pelletier - Plasma Technology; 4 , Elsevier - Amsterdam (1992).

2 - J Leon Shohet - IEEE Trans. Plasma Sci. **19**, (5), 725, (1991)

3 - B Chapman - *Glow Discharge Porcess* - J Wiley & Sons, New York (1980)

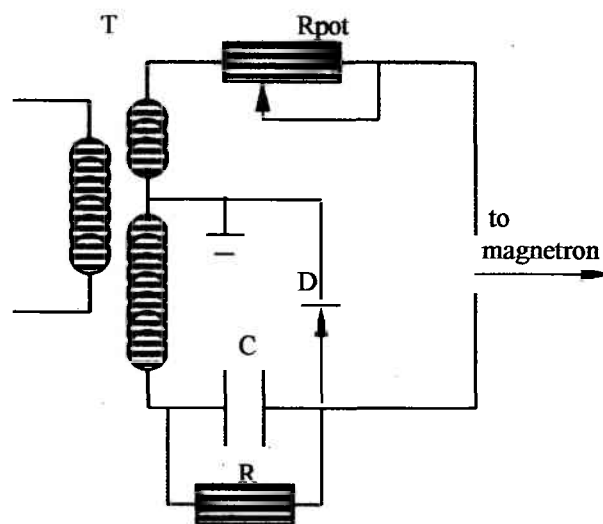
4 - C M Ferreira, M Moisan and Z. Zakrzewski in *Microwave Excited Plasma* - edited by M Moisan and J Pelletier - Plasma Technology; 4 , Elsevier - Amsterdam (1992).

5 - J D Jackson - *Classical Eletrodinamics* - J Wiley & Sons, New York (1975)

6 - A Ricard and A R de Souza - *J Phys III*. **4**, 2593 (1994).

## Apendix A

Electric circuit to feed the magnetron:



Transformer (T); Power potentiometer (Rpot); Rectifier diode (D); Capacitor (C); and Resistor (R).

## **ANEXO II**

## ORDEM CRONOLÓGICA DE DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO

Com o objetivo de facilitar o entendimento do trabalho, através de um discurso mais coerente, a apresentação dos resultados não seguiu a cronologia real de desenvolvimento do trabalho.

Os primeiros ensaios realizados eram ensaios alternados de nitretação convencional e por plasma. Utilizamos nesses ensaios para geração do plasma, uma fonte de microondas marca MCL modelo 15222 (FM) sintonizável na faixa de 400 MHz a 1000 MHz, com potência variável até 100 watts, sendo a energia fornecida ao plasma através de uma cavidade do tipo “surfatron”. Esses primeiros ensaios não apresentaram bons resultados, mas serviram para otimização do tamanho de partículas a serem utilizadas nos ensaios, assim como para o desenvolvimento do reator de nitretação.

Merecem destaques, sobre o desenvolvimento do reator, as dificuldades relacionadas à geometria. Utilizamos inicialmente um tubo para a descarga com diâmetro interno de 2 mm. Este pequeno diâmetro do tubo de descarga dificultava a obtenção de uma distribuição uniforme do plasma sobre a amostra e reduzia a sua eficiência. Buscando uma melhor eficiência do plasma e levando em consideração as limitações de geometria, devido ao aproveitamento de componentes já disponíveis no laboratório ( bancada experimental, tubos de quartzo etc), chegamos à conclusão de que o diâmetro interno ideal do tubo de descarga, para nossas condições de trabalho, seria de 12 mm (diâmetro externo  $\cong$  15 mm).

Após o desenvolvimento e a otimização do reator e levando em consideração as dificuldades inicialmente encontradas nos ensaios preliminares, passamos a fazer um estudo sistemático, dando ênfase à nitretação convencional, para a obtenção de uma base de dados de referência confiável para a comparação dos resultados a serem obtidos por nitretação por fluxo e por plasma.

A descoberta da viabilidade da nitretação por fluxo de gás foi quase ao acaso. Os primeiros ensaios de nitretação por fluxo foram realizados devido à necessidade do estudo da influência da baixa pressão concomitante com o fluxo de gás na nitretação por plasma do  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ . Os bons resultados obtidos com a nitretação por fluxo nos levaram a um estudo mais completo deste processo para comparar com os resultados da nitretação convencional e por plasma.

O desenvolvimento da cavidade ressonante para geração do plasma por microondas com excitação direta, apresentada no anexo I, tornou-se necessário devido aos problemas apresentados (defeitos) pela fonte de microondas da MCL. A falta de recursos para aquisição de uma nova fonte para geração do plasma nos levou à procura de alternativas eficientes e de baixo custo. O desenvolvimento da fonte e cavidade ressonante apresentados no anexo I foi fruto do trabalho dos pesquisadores Ábio V. A. Pinto e Ted R. Taylor do LABMAT/ Departamento de Física – UFSC.

As idéias da divisão dos estudos da nitretação por plasma na pós-descarga, utilizando amostras próximas e distantes da região luminescente, assim como o estudo do efeito da mexida do pó do  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ , durante o processo de nitretação, surgiram em função da análise dos resultados obtidos em ensaios preliminares. Estes ensaios nos despertavam para o fato da nitretação não ocorrer de modo

uniforme em toda amostra, sendo a superfície da amostra a região mais favorecida, devido à ação do fluxo de gás e/ ou espécies ativas presentes no plasma.

### **ANEXO III**

## ANÁLISE COMPARATIVA DE RESULTADOS

O objetivo do nosso trabalho não é a obtenção de propriedades magnéticas de valores absolutos superiores aos já estabelecidos para o  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  por outros pesquisadores. No entanto, é interessante fazer uma comparação entre os nossos resultados e os encontrados na literatura, para nos situarmos no contexto atual.

É grande a discrepância entre os valores de propriedades magnéticas do  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  apresentados por diferentes pesquisadores. Isto ocorre devido às dificuldades de padronização das condições de processamento e também da falta de uniformidade do material de partida (liga  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ ).

Na tabela abaixo apresentamos alguns resultados de propriedades magnéticas para  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  obtidos por nós nos diferentes processos de nitretação estudados e alguns dados encontrados na literatura. Listamos as condições de processamento utilizadas pelos autores para facilitar a interpretação da tabela. Nas colunas de "A" a "F" apresentamos dados obtidos em nosso trabalho. Nas colunas "G", "H" e "I" são apresentados resultados disponíveis na literatura.

### **A - Nitretação convencional:**

Temperatura de nitretação: 450 C ;

Tempo de nitretação: 5 h;

Pressão de nitretação: 600 Torr;

Tamanho de partículas:  $\leq 38 \mu\text{m}$ .

**B – Nitretação convencional com posterior moagem da amostra:**

Temperatura de nitretação: 450 C;

Tempo de nitretação: 5h;

Pressão de nitretação:  $\leq 38\mu\text{m}$  (antes da moagem);

Tempo de moagem em moinho vibrador: 8 h.

**C - Nitretação por fluxo sem pré-aquecimento:**

Temperatura de nitretação: 550 C;

Tempo de nitretação: 1 h;

Pressão de trabalho: 2 Torr;

Tamanho de partículas  $\leq 38 \mu\text{m}$ ;

Fluxo de gás: 400 sccm.

**D – Nitretação por fluxo sem pré-aquecimento com posterior moagem da amostra:**

Temperatura de nitretação : 550 C;

Tempo de nitretação: 1h;

Pressão de trabalho: 2 Torr;



Tamanho de partículas :  $\leq 38 \mu\text{m}$  (antes da moagem em moinho

vibrador: 8 h);

Fluxo de gás: 400 sccm.

**E – Nitretação por plasma na pós-descarga – amostra afastada da região Luminescente:**

Temperatura de nitretação: 500 C;

Tempo de nitretação: 1 h;

Pressão de trabalho :  $\leq 2$  Torr;

Tamanho de partículas :  $\leq 38 \mu\text{m}$ ;

Fluxo de gás: 400 sccm.

**F – Nitretação na pós-descarga - amostra próxima à região luminescente:**

Temperatura de nitretação: 315 C;

Tempo de nitretação: 1 h;

Pressão de trabalho: 9 Torr;

Tamanho de partículas :  $\leq 38 \mu\text{m}$ ;

Fluxo de gás: 450 sccm.

Obs.: O ensaio foi realizado em quatro etapas de 15 min, sendo o pó em nitretação mexido entre as etapas.

**G – Nitretação convencional (dados da literatura) :**

Temperatura de nitretação: 450 C;

Tempo de nitretação: 4 h;

Pressão de trabalho:  $\cong$  750 Torr;

Tamanho de partículas :  $\leq$  20  $\mu$ m.

**Referência:** KATTER, M. WECKER, J. and SCHULTZ, L., Structural and Hard Magnetic Properties of Rapidly Solidified Sm-Fe-N, J. Appl. Phys, 15, sept, 1991.

**H - Nitretação convencional (dados da literatura):**

Temperatura de nitretação: 480 C;

Tempo de nitretação: 5,5 h;

Pressão de trabalho:  $\cong$  750 Torr;

Tamanho de partículas  $\leq$  20  $\mu$ m.

**Referência:** HANDSTEIN, A ., KRONMÜLLER and MARTINEK, G., Nitrogenation of the Intermetallic Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> Compound, Materials Letters, 13, 1992.

**I - Nitretação convencional ( $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ ) (dados da literatura):**

Temperatura de nitretação: 450 C;

Tempo de nitretação: 3 h;

Pressão de trabalho:  $\cong 750$  Torr;

Tamanho de partículas: 20 – 106  $\mu\text{m}$  (distribuição do tamanho de partículas).

**Referência:** IRIYAMA, T. , KOBAYASHI, K., IMAOKA, N. and FUKUDA, T.,

Effect of Nitrogen Content on Magnetic Properties of  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$

(  $0 < x < 6$  ).

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
$J_r(\text{T})$	1,25	1,1	1,27	0,95	1,39	1,18	1,1	0,85	1,25
$Br(\text{T})$	0,75	0,92	0,78	0,75	0,92	0,72	0,86	0,68	0,8
$jH_c(\text{T})$	0,08	0,28	0,049	0,67	0,056	0,04	0,23	0,36	0,6
$BH_{\text{máx}}(\text{KJ/m}^3)$	15	50	11,8	47	17	10	69,6	48	95

Analisando os dados apresentados na tabela acima, notamos uma grande discrepância nos resultados das propriedades magnéticas do  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  nitretado. Isto ocorre devido ao fato de pequenas diferenças de condições experimentais significarem mudanças importantes para o processo de nitretação. A mudança do tamanho de partículas por moagem mecânica, por exemplo, pode mudar de modo significativo as propriedades magnéticas (veja as colunas "A" e "B"). Portanto, comparando os nossos dados com os encontrados na literatura, podemos dizer

que eles estão na mesma ordem de grandeza e que as diferenças são frutos das diferentes condições experimentais utilizadas.